Série A, n° 93
N° d'ordre
474

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yvan SCHWOB

Licencié ès Sciences Physiques
Ingénieur Chimiste I. C. T.

1re THÈSE. — Contribution a l'étude de la dissociation thermique des carbonates rhomboédriques simples et complexes de calcium, magnésium et fer.

2e THÈSE. — Sur l'hémiperméabilité a l'eau des membranes de cellulose régénérée.

Soutenues le 23 Mai 1949 devant la Commission d'examen.

MM. DUPOUY ..... *Président.*
CAPDECOMME... } *Examinateurs.*
CATHALA ..... }

PARIS
SOCIÉTÉ D'ÉDITIONS SCIENTIFIQUES,
TECHNIQUES ET ARTISTIQUES
(S. T. A. R.)
19, RUE LAFAYETTE

1950

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

MM.	DUPOUY	Doyen.
	CAPDECOMME	Assesseur.

Honorariat.

MM.	DELTHEIL	Recteur honoraire, Doyen honoraire.
	DOP	Doyen honoraire, Professeur honoraire.
	JACOB	Professeur honoraire.
	BOUASSE	» »
	SOURISSEAU	» »
	CLARENS	» »
	CAMICHEL	» »
	MENGAUD	» »

Professeurs.

MM.	ROY	Mécanique rat. et appl., Corresp. de l'Institut.
	DELTHEIL	Calcul différentiel et intégral.
	VANDEL	Zoologie.
	CATHALA	Chimie-Physique et électrochimie.
	MIGNONAC	Chimie générale.
	DESPAX	Zoologie appliquée et Hydrobiologie.
	ESCANDE	Mécanique des fluides.
	JACQUES	Mathématiques générales.
	DUPOUY	Physique, Corresp. de l'Institut.
	PICHOT	Physique.
	GAUSSEN	Botanique.
	CASTÉRAS	Géologie.
	BEDOS	Chimie.
	CHALAUD	Botanique agricole.
	CAPDECOMME	Minéralogie.
	DUPIN	Électrotechnique.
	TEISSIÉ-SOLIER	»

Professeurs sans chaire.

MM.	NOUVEL	Zoologie.
	MORQUER	Botanique.
	GALLAIS	Chimie.

Maîtres de conférences.

MM.	RIVALS	Agriculture.
	DIXMIER	Mathématiques.
	CALAS	Chimie.
	FERT	Physique.
	BLAIZOT	Physiologie.
	DURAND E.	Physique théorique.

Chargé de cours.

M.	PALOQUE	Astronomie.

Chargé de conférences.

M.	DURAND G.	Astronomie.

Secrétariat.

M.	ARGILAS	Secrétaire.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

« Contribution à l'étude de la dissociation thermique des carbonates rhomboédriques simples et complexes, de calcium, magnésium et fer. »

par Yvan SCHWOB,

Docteur ès Sciences Physiques,
Ingénieur I. C. T.

INTRODUCTION

Après les travaux de Mitscherlisch, les minéralogistes ont admis pendant longtemps que les carbonates rhomboédriques de calcium, de magnésium, de fer et de manganèse constituaient une série isomorphe et pouvaient, en conséquence, donner des cristaux mixtes en toutes proportions. La **dolomite** était alors considérée comme un composé mixte : x CO^3Ca, y CO^3Mg, pouvant entrer en isodimorphisme, soit avec un de ses constituants, soit avec un autre carbonate de la même série ; dans ce dernier cas, l'espèce était appelée **ankérite** et on lui attribuait la formule générale :

x CO^3Ca, y CO^3Mg, z CO^3Fe, v CO^3Mn.

Cette conception de la structure de la dolomite prévalut pendant longtemps bien que l'on s'aperçût, après un nombre toujours plus grand d'analyses chimiques, que la proportion des deux carbonates était sensiblement équimoléculaire dans l'immense majorité des échantillons, ce qui pouvait paraître exceptionnel pour des substances isomorphes.

En 1890, à la suite d'un important travail sur l'isomorphisme, Retgers (1) établit que les propriétés spécifiques des cris-

taux de dolomite (densité, volume spécifique moléculaire, etc...) s'écartent sensiblement de celles qu'aurait une simple solution solide CO^3Ca-CO^3Mg; il en conclut que l'édifice dolomitique est le résultat d'une véritable combinaison des deux carbonates, combinaison s'accompagnant d'ailleurs d'un effet thermique calculable. L'étude de plusieurs cas analogues conduisit Retgers à énoncer la loi générale suivante :

Deux substances isomorphes ne peuvent former de combinaisons moléculaires définies et, inversement, lorsque deux substances donnent une combinaison définie, elles ne peuvent entrer en isodimorphisme avec celle-ci.

La **dolomite** étant une combinaison moléculaire définie, entre les carbonates de calcium et de magnésium, Retgers lui attribue la formule :

$$CO^3Ca,\ CO^3Mg.$$

Comme d'autre part, on a pu montrer d'une manière certaine que les carbonates de magnésium, de fer et de manganèse sont susceptibles de donner des cristaux mixtes, entre de larges limites, Retgers propose pour l'**ankérite** la formule générale :

$$CO^3Ca,\ CO^3\ (Mg, Fe, Mn,...);$$

cette formule concorde d'une manière satisfaisante avec les analyses chimiques de toutes les variétés d'ankérites (dolomites ferrifères, spaths brunissants, etc...).

En 1913, Grünberg (2) reconnut, dans les dolomites particulièrement riches en calcium, la présence de calcite libre à côté du constituant dolomitique, ce qui appuyait les hypothèses de Retgers.

L'étude radiocristallographique de ces espèces a confirmé ces points de vues et a permis de les diviser en deux grandes classes :

1° Les carbonates à réseau simple du type **calcite,** auxquels se rattachent la giobertite, la sidérose ainsi que les breunérites.

2° Les carbonates complexes du type **dolomite,** auxquels se rattachent les ankérites.

La **décomposition thermique** de ces espèces pose au minéralogiste une série de problèmes auxquels nous avons tenté, dans ce travail, de donner une réponse. Ces espèces contiennent en effet, au sein d'un même édifice cristallin, plusieurs sous-composés ayant chacun, à l'état isolé, un comportement thermique propre :

Quel sera alors le mode de dissociation du complexe ?

Quels seront également la texture cristallographique et le degré de dispersion des oxydes résiduels ?

Quels seront enfin les conditions de **recarbonatation** de ces résidus cuits ?

Ces problèmes, plus ou moins controversés du point de vue scientifique, présentent un intérêt industriel immédiat.

En marge de ces questions fondamentales, nous avons été amené, au cours de notre expérimentation, à étudier certains points dépassant le but initialement fixé, comme par exemple la décarbonatation de la calcite et de la dolomite en présence de fondants. Dans d'autres cas certains problèmes ont été simplement soulevés, leur résolution dépassant le cadre même du travail : c'est le cas notamment de la dissociation du carbonate de magnésium chimique.

L'ensemble de notre étude sera divisé en trois parties :

1. — Généralités sur les **techniques employées** ;
2. — Étude des **carbonates simples** de calcium, magnésium et fer ;
3. — Étude des **carbonates complexes** de calcium, magnésium et fer.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse.

Je remercie bien vivement M. le Professeur Capdecomme d'avoir orienté mon étude vers un sujet aussi intéressant. Je suis particulièrement heureux de pouvoir lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé d'attacher à mon travail et pour les conseils fructueux qu'il m'a toujours prodigués.

Je dois à l'amabilité de M. Orcel, professeur de Minéralogie au Muséum d'Histoire Naturelle, d'avoir pu compléter mon étude sur des échantillons de la collection du Muséum. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier également M. Jean Gall, directeur de la Société des Produits Azotés, dont les conseils et les encouragements m'ont été d'un précieux concours.

***

GÉNÉRALITÉS

PRINCIPE ET TECHNIQUES DE L'ANALYSE THERMIQUE

L'analyse thermique est de plus en plus utilisée par le minéralogiste, non seulement dans un but de diagnose, mais aussi pour rechercher la nature des liaisons intimes entre constituants dans une structure donnée. L'observation des degrés de stabilité d'un composé hydraté l'aidera par exemple à préciser s'il s'agit d'un hydrate défini, comme la brucite $Mg(OH)^2$ par exemple, ou simplement d'une espèce renfermant de l'eau absorbée ou zéolithique, comme les sépiolites (5).

PRINCIPE DE L'ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE

La détermination des **pertes au feu** par calcination d'une substance à des **températures constantes** constitue l'analyse thermique la plus élémentaire. Comme l'a montré Guichard (6), une telle opération ne rend pas compte des vitesses de décomposition; les renseignements qu'elle peut donner sont trop vagues pour permettre de caractériser une espèce.

La calcination d'une substance à des **températures régulièrement croissantes** permet, par contre, de tracer de véritables courbes d'analyse thermique (27). L'allure de ces courbes dépend à la fois de la vitesse de chauffe et de la variance de l'équilibre déplacé; ainsi, un hydrate ou un carbonate défini donnera un palier de décomposition caractéristique, tandis qu'une substance contenant de l'eau absorbée donnera lieu à une perte de poids continue, traduisant la plurivariance du phénomène.

Dans beaucoup de cas, la calcination d'une espèce à des **températures régulièrement croissantes** et en **atmosphère définie** permet de tracer des courbes caractérisant un équilibre avec très grande netteté. O. Brill (7), en 1905, détermine la perte de poids, par pesées successives, de quelques carbonates chauffés dans un courant de gaz carbonique; dans ces conditions, l'équilibre résultant de la dissociation $CO^3M \rightarrow MO + CO^2$ n'est déplacé dans le sens indiqué qu'à partir du moment où la température atteint la valeur correspondant à une pression de dissociation égale à une atmosphère. La courbe obtenue dans ces conditions présente un palier de dissociation beaucoup plus net qu'avec la technique de Guichard. Outre qu'elle permet de tracer facilement des

courbes de recarbonatation, cette méthode a l'avantage de donner des résultats pratiquement **indépendants des conditions de chauffe.** Par contre, lorsque la dissociation étudiée ne donne pas naissance à un équilibre réversible, les résultats ne sont pas sensiblement influencés par la composition de la phase gazeuse.

L'ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

L'analyse thermique pondérale reste impuissante à déceler les modifications telles que fusion ou transformation allotropique, qui **s'opèrent sans variation de poids.** Une méthode d'analyses, basée sur les effets thermiques développés au cours de toute transformation, présente au contraire plus de généralité.

Introduite par J. Orcel (12) chez les minéralogistes français, **l'analyse thermique différentielle** consiste à chauffer, dans un four dont on élève graduellement la température, deux creusets contenant, l'un la substance étudiée, l'autre une poudre inerte; on détermine les températures des deux creusets, à l'aide de couples thermo-électriques par exemple, et l'on construit la courbe des différences de températures des deux creusets en fonction de la température du four. L'enregistrement photographique de cette courbe conduit à de véritables spectres thermiques, souvent caractéristiques pour les espèces minéralogiques.

TECHNIQUES UTILISÉES

1° ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE

Nous avons utilisé le dispositif schématisé par la figure 1, inspiré à la fois du dispositif de Brill (7) et de ceux décrits par Guichard (9) et Longchambon (10).

Une capsule de platine C, destinée à recevoir le corps étudié, est suspendue à l'un des plateaux d'une balance à l'aide d'un chaînon de platine; elle plonge d'autre part dans un four électrique, dont la température peut être élevée graduellement grâce à un rhéostat automatique adapté au four. Un pyromètre à couple t mesure la température au voisinage du creuset. L'intérieur du four est étanche aux gaz; un tuyau d'amenée et une bouche de sortie permettent d'en modifier l'atmosphère gazeuse.

L'allure de chauffe du four est de l'ordre de 5° par minute.

La balance est sensible au demi-milligramme. Afin de réduire les oscillations du fléau dues aux mouvements de convection à l'intérieur du four, nous avons hyperamorti la balance par une résistance liquide considérable (palette plongeant dans de l'huile de vaseline).

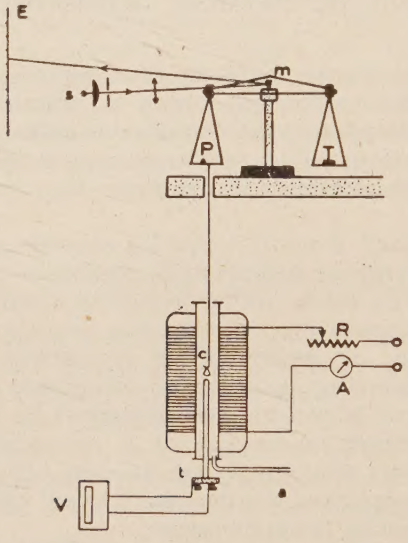


Fig. 1. — Dispositif de la balance de compensation.

La méthode utilisée est une méthode de zéro : les pertes de poids de la substance sont directement compensées par des additions de poids marqués sur le plateau correspondant.

Le pyromètre est constitué par un couple Pt/Pt-Rh, relié à un millivoltmètre directement gradué en degrés. Les soudures froides étant à la température ambiante, il faut admettre une incertitude moyenne d'une dizaine de degrés. Nous avons contrôlé les indications du pyromètre de la manière suivante :

1° En opposant le couple utilisé à un couple type étalonné, on a constaté une coïncidence satisfaisante entre 300° et 1 100°. L'écart maximum ne dépassait pas 5°.

2° Le réétalonnage du millivoltmètre par la méthode potentiométrique a donné les résultats suivants :

Indications de l'appareil	Mvolts	Températures correspondantes
1 500	15,60	1 508°
1 400	14,25	1 395°
1 300	13,05	1 294°
1 200	11,95	1 200°
1 000	9,5	994°
800	7,2	788°
560	4,8	558°

Les températures correspondant aux millivolts ont été relevées dans la table internationale de référence du couple Pt/Pt-Rh (11). On voit que les indications sont exactes à 10° près.

L'enregistrement photographique de la courbe d'analyse thermique, réalisé d'après les indications de Longchambon (10), présente le double avantage d'éliminer le facteur personnel et d'obtenir un tracé continu de la courbe.

2° ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Le montage d'analyse thermique différentielle que nous avons mis au point est inspiré du dispositif décrit par Orcel (12). Il comprend (fig. 2) :

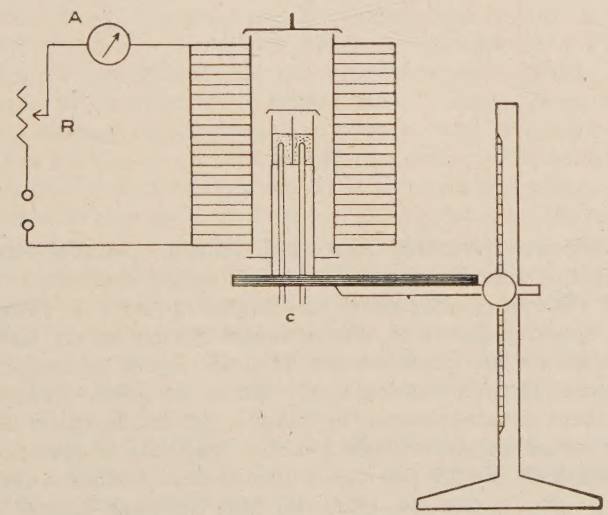


Fig. 2. — Dispositif d'analyse thermique différentielle.

a) Un four électrique, dont la température peut être élevée graduellement, grâce à un rhéostat automatique adapté au four.

b) Un creuset en porcelaine, divisé en deux compartiments par une cloison en nickel : deux trous percés dans le fond du creuset permettent le passage des tubes en quartz contenant les couples thermo-électriques. L'ensemble, creuset et couples, est fixé par l'intermédiaire d'un manchon en porcelaine au plateau d'un support à crémaillère ; on peut ainsi garnir les deux creusets sans toucher aux couples.

c) Le dispositif d'enregistrement photographique a été réalisé suivant le montage classique du galvanomètre double Saladin-Le Chatelier (13), dont la figure 3 schématise le dispositif optique :

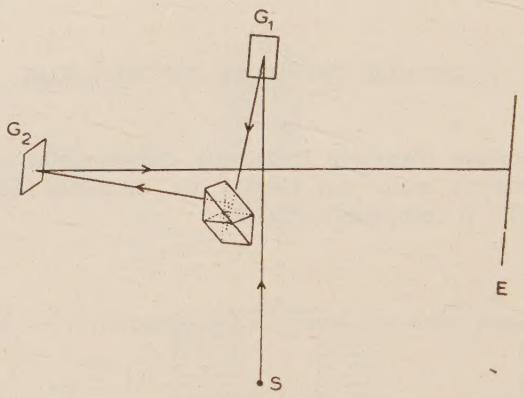


Fig. 3.

Un pinceau lumineux, issu d'une source S, tombe horizontalement et obliquement sur le miroir du galvanomètre G_1 et, après réflexion, rencontre un double prisme à réflexion totale qui transforme le déplacement horizontal du faisceau lumineux en un déplacement vertical. Après réflexion sur le prisme, le rayon tombe sur le miroir du galvanomètre G_2, puis vient impressionner la plaque photographique E.

Les deux galvanomètres à notre disposition avaient une sensibilité de 10^{-6} V par mm à 1 m et une résistance externe critique de l'ordre de 1 000 Ω. Afin de nous placer dans les meilleures conditions d'utilisation de ces appareils, nous avons utilisé le montage schématisé par la figure 4 : le courant

thermo-électrique débite par l'intermédiaire d'un rhéostat de sensibilité Rx, sur un shunt fixe S. Le galvanomètre est lui-même relié aux deux bornes de ce shunt par l'intermédiaire d'une résistance de 1 000 Ω, placée en série.

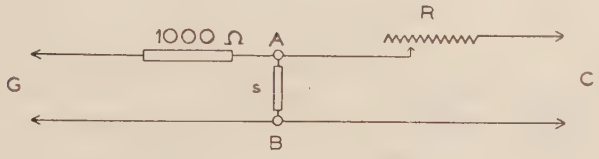


Fig. 4.

Comme le galvanomètre a une sensibilité très supérieure à celle demandée, le shunt peut avoir une valeur assez faible, 25 Ω par exemple; le circuit du galvanomètre comporte alors une résistance externe toujours voisine de 1 025 Ω, donc proche de celle de l'amortissement critique.

Remarques.

1° Dans les montages classiques d'analyse thermique différentielle, le couple mesurant la température plonge dans la substance inerte; la courbe obtenue correspond à l'enregistrement des différences de températures entre les deux creusets, en fonction de la température du four. Nous avons préféré opérer en plongeant ce couple dans le creuset contenant la substance étudiée; cette disposition des couples a l'avantage de donner en abscisse la température même de la substance et non celle du four, ce qui a pour effet de rendre asymétrique les crochets endothermiques; dans le cas particulier d'une réaction due au déplacement d'un équilibre univariant, ceux-ci présentent alors une branche ascendante quasi verticale, permettant de fixer avec précision la température d'inversion de l'équilibre. Cette disposition a, en outre, l'avantage de rendre la courbe pratiquement indépendante de la vitesse de chauffe.

Le circuit des couples thermo-électriques a été monté de manière à obtenir une déviation du spot vers le haut lorsque la réaction est endothermique.

2° L'inégalité des constantes thermiques-chaleur spécifique, coefficient de conduction, ainsi que de la densité apparente

de la substance étudiée et de celle de référence, est une cause fréquente d'anomalies dans les courbes d'analyse thermique.

On peut éliminer ces inconvénients en utilisant comme corps inerte la substance à analyser elle-même, préalablement calcinée. Mais, dans nos analyses, cette technique n'est cependant pas recommandable, en raison de la réactivité facile des oxydes alcalino-terreux, et en particulier de CaO, sur l'anhydride carbonique dégagé de la poudre à analyser. Des recarbonatations pourraient perturber les analyses. Nous avons donc toujours utilisé, comme substance de référence, de l'oxyde de chrome métallographique ou bien de l'alumine calcinée pure, et quelquefois un mélange des deux poudres.

PREMIÈRE PARTIE

DISSOCIATION THERMIQUE DES CARBONATES SIMPLES DE CALCIUM, MAGNÉSIUM ET FER

I. — ANALYSE THERMIQUE DE LA CALCITE

GÉNÉRALITÉS

La variété rhomboédrique du carbonate de calcium est très répandue dans la nature, où elle forme la plus grande partie des roches calcaires.

Elle peut d'autre part être obtenue artificiellement, par double décomposition d'un sel de calcium et d'un carbonate alcalin, ou par carbonatation directe d'un lait de chaux.

Sa décomposition par la chaleur est très anciennement connue et se trouve à l'origine d'une des plus anciennes industries chimiques : celle de préparation de la chaux. Ce n'est cependant que vers le milieu du XIX^{e} siècle, avec

l'essor de la thermodynamique chimique, que la dissociation de la calcite en chaux et anhydride carbonique fut considérée comme un équilibre physico-chimique, comparable à celui d'un liquide en ébullition. Les premières mesures des tensions de dissociation sont dues à Debray (16) (1867). Depuis Le Chatelier (15) (1886), la dissociation du carbonate de chaux est devenue l'exemple classique d'un équilibre univariant, et les chercheurs se sont surtout attachés, par des mesures de plus en plus précises, à déterminer la courbe des tensions de dissociation en fonction de la température ; celle-ci est aujourd'hui connue avec une grande précision entre 600° et 1 389°, température de fusion de la calcite sous 1 025 atmosphères (17).

1. — ÉTUDE THÉORIQUE

Système CO^3Ca, CaO, CO^2.

L'équilibre chimique né de la dissociation du carbonate de chaux comporte deux constituants indépendants (par exemple CaO et CO^2) répartis en trois phases (fig. 5). Il possède un seul degré de liberté : pression et température du système sont liés par une relation :

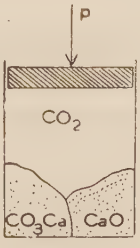


Fig. 5.

$$(1) \qquad f(p, T) = 0.$$

C'est la traduction analytique de la **loi des tensions fixes de dissociation.**

Calcul de (1).

La réaction :

$$CO^3Ca \rightleftarrows CaO + CO^2 \nearrow$$

ne comporte qu'un seul constituant gazeux ; son énergie libre peut se mettre sous la forme :

$$(2) \qquad G = G_0 + RT \log p,$$

G_0 étant l'énergie libre du système, à pression atmosphérique normale, et **p** étant exprimé en atmosphères.

Écrivons qu'un déplacement élémentaire du système ne

produit aucune variation d'énergie libre, lorsque le système est en équilibre :

$$\Sigma G = 0,$$

c'est-à-dire, dans le cas présent :

$$G = G_0 + RT \log p = 0,$$

ou :

$$G_0 = - RT \log p, \tag{3}$$

G_0 est lié à l'effet thermique moléculaire de la réaction et à son entropie par la relation :

$$G_0 \text{ (cal.)} = Q + TS_0.$$

La relation (3) devient :

$$\text{Log } p = - \frac{G_0}{RT}.$$

Exprimée en logarithmes vulgaires et tous calculs faits, cette expression devient :

$$\text{Log } p = \frac{S_0}{4{,}573} - \frac{Q_0}{4{,}573\ T}. \tag{4}$$

Cette expression est valable dans tout le domaine des températures ; au voisinage de la température d'inversion du système ($T^o = 900^o$), on peut la mettre sous la forme approchée :

$$\text{Log } p = \frac{Q_0}{4{,}573} \left(\frac{1}{T^o} - \frac{1}{T} \right) \tag{5}$$

dans laquelle Q_0 représente l'effet thermique à la température T^o. Ceci peut s'exprimer ainsi : le logarithme de la tension de dissociation est proportionnel à l'inverse de la température absolue du système.

En prenant les données expérimentales de Jonnston (18), nous avons calculé les valeurs correspondantes de 1/T et de log **p** :

p (mm) Hg	T°	Log p	1/T
22,2	700	1,34635	0,001 028
167	800	2,22272	0,000 932
372	850	2,57054	8905
793	900	2,89927	8525
2 942	1 000	3,46864	7855
8 739	1 100	3,94146	7283
21 797	1 200	4,33840	6789
100 800	1 300	5,00346	6357

La courbe de log **p** en fonction de 1/T, représentée figure 6, est voisine d'une droite dont le coefficient angulaire donne :

$$\operatorname{Ag} \varphi = \frac{L_0}{1} \times \frac{2{,}30}{2} = \frac{2{,}11568}{0{,}00024306}.$$

Cela conduit, pour la chaleur de dissociation moléculaire, à la valeur de 40 100 cal, voisine de celle qui résulte des mesures calorimétriques (42 500 cal.).

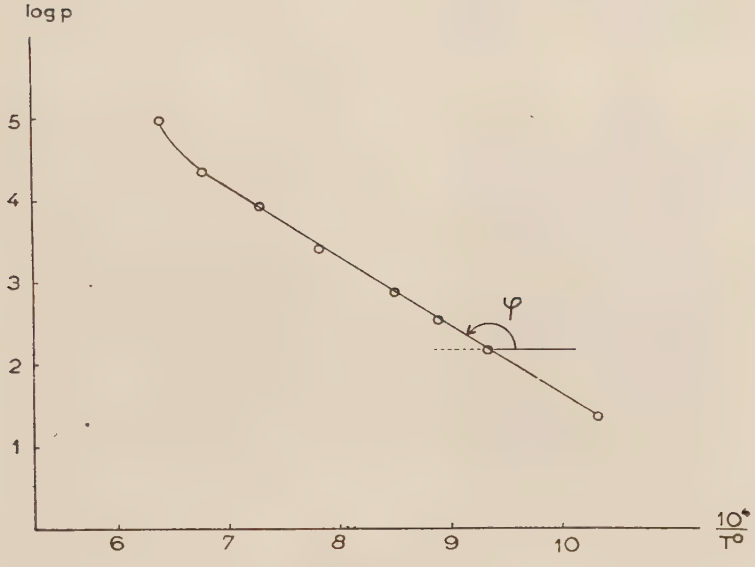


Fig. 6.

2. — ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

La dissociation et la recarbonatation d'échantillons de carbonates de chaux, de texture et de provenance très diverses, ont été simultanément étudiées suivant les techniques d'analyse thermique décrites. Les produits cuits ont été soumis à des examens par micrographie et rayons X, avant et après leurs recarbonatations. Enfin, l'influence d'adjuvants a été étudiée par des mesures de vitesses de décomposition à températures constantes.

A. — Analyse thermique pondérale de la calcite.

Un premier essai a été effectué avec du carbonate de calcium obtenu par précipitation à chaud du chlorure de calcium par le carbonate de soude. Ce produit se présente sous forme d'une poudre fortement biréfringente, dont les cristaux ont une taille moyenne de l'ordre de 5 μ (fig. 8 **a** et 8 **b**).

L'analyse thermique en atmosphère de CO^2 d'une prise d'essai de 0,1665 g de ce produit a conduit aux résultats suivants :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
150	0,1665	1 000	0,0930
410	0,1660	920	0,0930
760	0,1660	900	0,0930
850	0,1650	880	0,0950
880	0,1635	860	0,1185
900	0,1215	840	0,1350
920	0,0950	800	0,1360
940	0,0930	700	0,1360
1 000	0,0930	600	0,1365
		250	0,1375

Le courant de gaz carbonique est obtenu par un appareil de Kipp ; il subit un premier lavage dans de l'eau distillée, qui le débarrasse de l'acide chlorhydrique entraîné, puis une dessiccation par barbotage dans de l'acide sulfurique concentré.

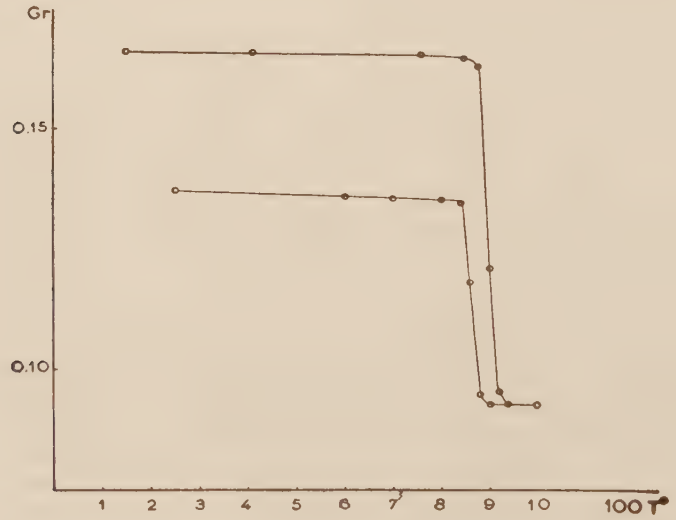
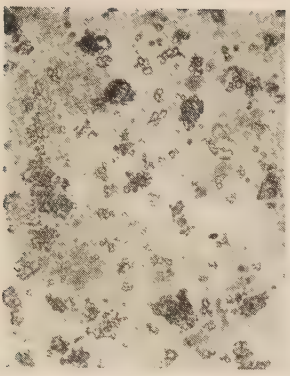
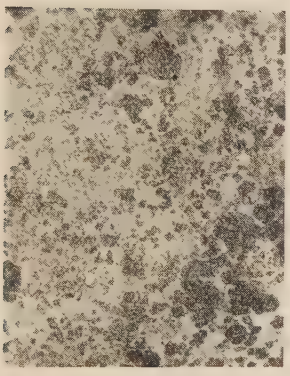


Fig. 7.



a

b



c

d

e

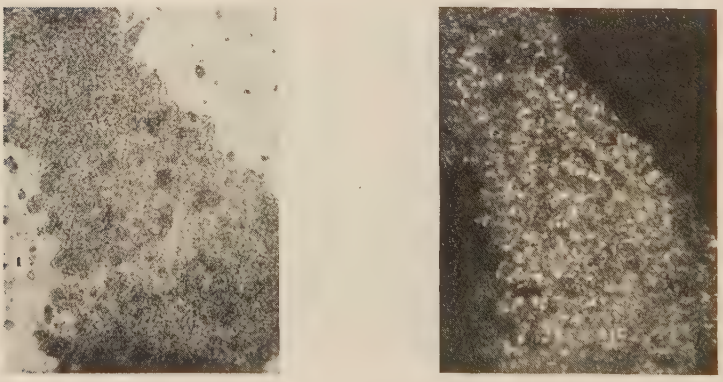
Fig. 8. — Transformations thermiques du carbonate de chaux précipité :

a, b, produit initial entre nicols ‖ et +; **c,** produit décarbonaté isotrope; **d, e,** produit recarbonaté entre nicols ‖ et +.

La figure 7 représente les variations de poids du carbonate de calcium en fonction de la température du four. On voit que la décarbonatation intervient vers 900°, et qu'elle est rapide et totale à cette température. La recarbonatation, par contre, commence au-dessous de 880°; elle s'effectue rapidement, mais incomplètement; elle s'arrête brusquement, alors que la moitié environ de la poudre a été recarbonatée. Ce phénomène curieux a déjà été signalé par Raoult (20). Cet auteur attribue l'arrêt de la fixation de CO^2 à l'existence d'un oxycarbonate de formule CO^3 Ca, CaO. Bouvier et Jolibois (14) (19) notent le même phénomène, mais proposent pour son explication l'existence d'une solution solide de carbonate et de chaux. Ces auteurs trouvent en effet que les proportions respectives des deux constituants varient d'un échantillon à l'autre.

Examinée au microscope, la poudre décarbonatée (fig. 8) se présente en amas granuleux, de même dimension que les cristaux initiaux de calcite. Ces amas sont eux-mêmes constitués d'une multitude de cristaux plus fins, très réfringents, complètement isotropes, ne dépassant pas 0,2 μ. Le produit recarbonaté montre ces mêmes caractères, mais une partie de ces micro-cristaux sont anisotropes. Ainsi, les cristaux initiaux de calcite subissent sous l'action de la chaleur une désagrégation; leur recarbonatation conduit à des grains plus fins, partiellement recarbonatés.

Ces phénomènes sont particulièrement nets lorsque l'on part de cristaux de calcite d'assez grande dimension. La figure 9 représente une grosse paillette de calcite, décar-



a b

Fig. 9. — Détail d'un cristal de calcite recarbonaté (polariseurs ‖ et +).

bonatée puis recarbonatée; le grossissement est de l'ordre de 500; on voit, particulièrement entre polariseurs croisés, le grand nombre de petits cristaux agglomérés, substitués à la forme du cristal initial.

Afin de préciser les conditions de recarbonatation de la calcite, nous avons effectué l'analyse thermique d'échantillons de carbonates de chaux très divers : marbre, craie, spath. Les valeurs suivantes ont été notées, pour les variations de poids en fonction de la température :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids

Calcite naturelle broyée (*sans provenance*) prise 0,1000 g (*a*).

150	0,1000		
350	0,1000	1 000	0,0560
750	0,0995	950	0,0560
860	0,0990	900	0,0560
880	0,0975	875	0,0606
900	0,0700	840	0,0800
920	0,0575	750	0,0810
950	0,0560	450	0,0825
1 000	0,0560		

Carbonate de chaux précipité : prise 0,1000 g (*b*).

150	0,1000		
550	0,0995	1 000	0,0560
820	0,0990	950	0,0560
860	0,0990	900	0,0560
880	0,0988	890	0,0650
900	0,0905	865	0,0745
920	0,0565	725	0,0750
950	0,0560	350	0,0755
1000	0,0560		

Craie (*blanc de Meudon*) *:* prise 0,1000 g (*c*).

150	0,1000	1 000	0,0560
600	0,0995	950	0,0560
780	0,0995	900	0,0560
860	0,0990	875	0,0560
880	0,0975	850	0,0660
900	0,0910	830	0,0720
920	0,0570	700	0,0725
950	0,0560	500	0,0730
1 000	0,0560		

Marbre blanc de Saint-Béat : prise 0,1000 g (*d*).

150	0,1000	1 000	0,0560
400	0,1000	950	0,0560
720	0,0995	900	0,0560
860	0,0990	880	0,0560
880	0,0980	850	0,0695
900	0,0965	750	0,0695
920	0,0595	600	0,0700
950	0,0560	450	0,0700
1 000	0,0560		

Les courbes de recarbonatation sont tracées sur la figure 10. Pour tous les échantillons, la décarbonatation s'opère aux environs de 900°. La recarbonatation est incomplète dans tous les cas ; elle commence au-dessous de 880° et s'arrête brusquement, pour une proportion de gaz absorbé variant légèrement d'un échantillon à l'autre. Cette proportion dépend d'ailleurs, comme nous le verrons plus loin, de divers facteurs physiques tels que l'absence ou la présence de vapeur d'eau dans le CO^2 utilisé. Les courbes de recarbonatation sont d'autre part, pour un même échantillon, absolument irreproductibles : la proportion de chaux formée pouvant varier d'un essai à l'autre.

Ces écarts constatés dans la proportion de substance recarbonatée doivent écarter l'hypothèse de l'existence d'un composé défini CO^3Ca, CaO. Quant à l'hypothèse d'une solution solide entre les deux constituants, si elle était exacte,

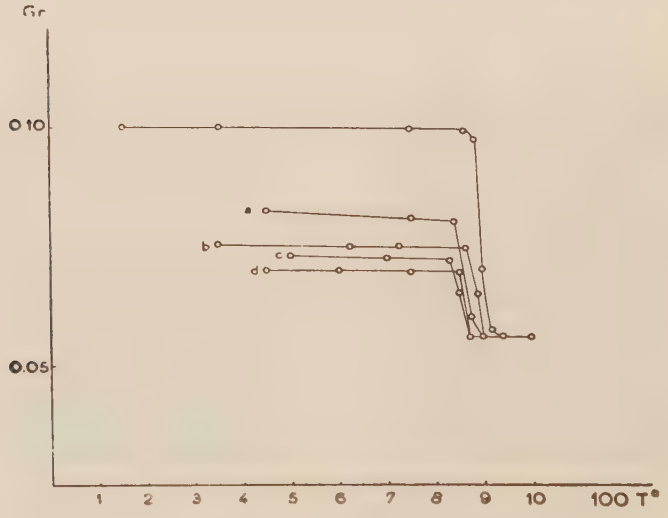


Fig. 10. — Recarbonatation de divers échantillons de calcite.

l'équilibre né de la dissociation du carbonate de chaux ne serait pas univariant, mais au moins bivariant; il se traduirait sur nos graphiques par des courbes, et non par des droites sensiblement verticales; le déplacement de l'équilibre ne s'effectuerait plus à température fixe.

Il semble que l'arrêt de la recarbonatation de la chaux soit dû simplement à **l'agglomération physique** des grains très ténus de chaux, d'ailleurs bien visible au microscope.

L'examen aux rayons X de ces poudres nous apporte une confirmation.

La figure 11 reproduit les diagrammes Debye Scherrer des trois poudres suivantes :

a) CO^3Ca précipité;
b) CaO obtenu par décarbonatation;
c) Produits de recarbonatation.

On voit que les produits recarbonatés sont constitués de mélanges de cristaux de chaux et de carbonate, ce qui confirme l'explication physique de l'irréversibilité incomplète de la dissociation du carbonate de chaux.

Influence de divers facteurs physiques sur la recarbonatation.

a) *Influence de traces d'humidité.*

Dans les analyses précédentes, le gaz carbonique envoyé dans le four était purifié par barbotage dans de l'eau et de l'acide sulfurique concentré. Lorsque l'on effectue les mêmes analyses thermiques en utilisant un courant de CO^2 parfaitement anhydre (barbotage dans l'acide sulfurique, puis passage sur la ponce phosphorique), la fixation du CO^2 est plus difficile. Voici les pertes de poids notées, sur 100 mg de carbonate de calcium précipité, cuit et recarbonaté dans ces conditions (**a**) :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
150	0,1000	1 000	0,0560
450	0,1000	900	0,0560
700	0,0995	880	0,0560
850	0,0980	850	0,0560
880	0,0810	700	0,0560
900	0,0620	650	0,0595
920	0,0570	550	0,0645
950	0,0560	430	0,0675
1 000	0,0560	310	0,0705
		200	0,0710

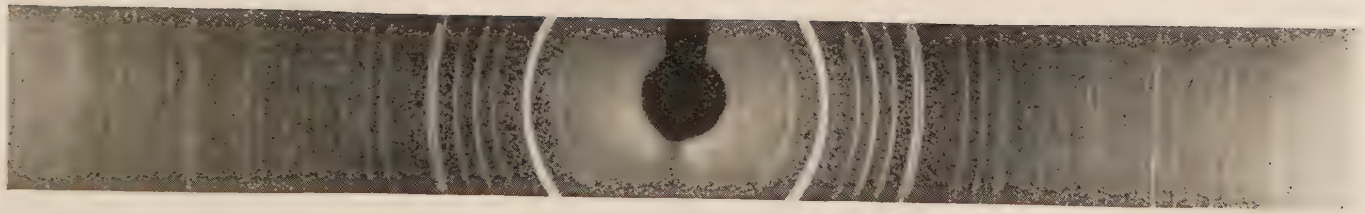


Fig. 11 a).

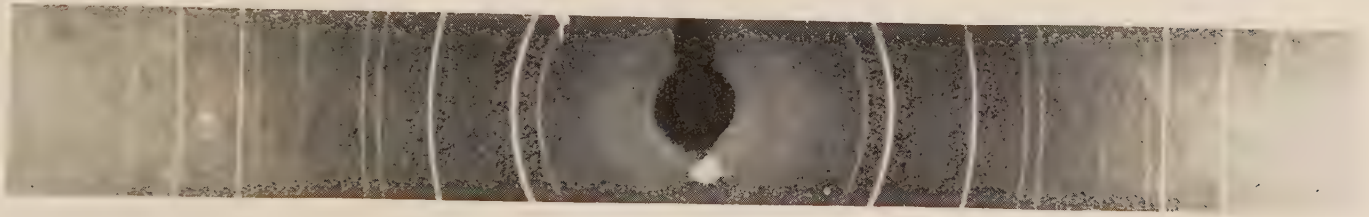


Fig. 11 b).

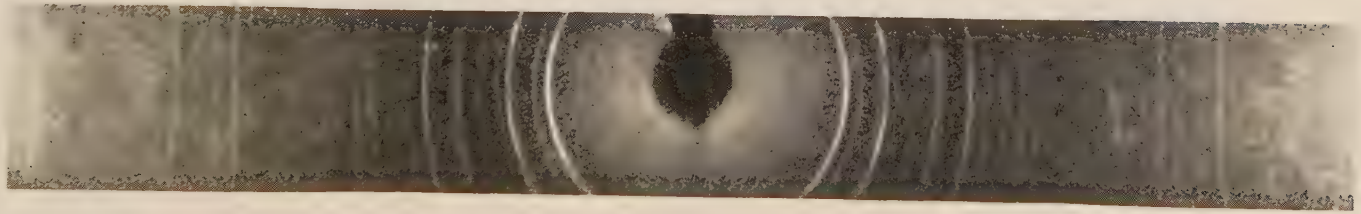


Fig. 11 c).

Contrairement aux résultats obtenus jusqu'ici, la recarbonatation ne commence que vers 700°; elle s'amorce d'ailleurs très lentement et est bien moins complète que dans les expériences précédentes (fig. 12). Sur la même figure, on a porté les pertes de poids de 100 mg de carbonate de chaux, chauffé et recarbonaté dans un courant de CO^2 imparfaitement desséché (**b**) :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
150	0,1000	1 000	0,0560
350	0,1000	900	0,0560
760	0,0995	880	0,0560
850	0,0995	850	0,0750
880	0,0975	820	0,0760
900	0,0625	700	0,0765
920	0,0570	550	0,0770
950	0,0560	400	0,0775
1 000	0,0560		

L'influence catalytique de traces d'humidité, dans la fixation du CO^2 sur un oxyde ou un hydroxyde, a été souvent signalée (21). On admet généralement que l'eau agit par suite de son action dissolvante. A température ordinaire cela peut se comprendre, mais dans notre cas on admettrait plus facilement que l'eau a pour effet de donner au gaz carbo-

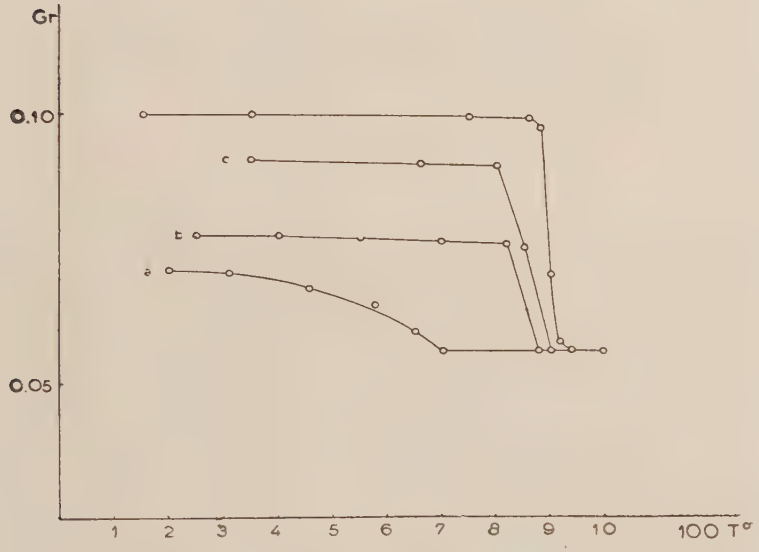


Fig. 12.

nique un caractère acide, qui faciliterait la réaction avec la chaux. On peut rappeler, à ce sujet, que le gaz carbonique sec est sans action sur le papier tournesol, alors qu'humide il le rougit facilement.

b) *Influence d'une surpression de gaz carbonique.*

Lorsqu'au moment de la recarbonatation de la chaux (aux environs de 900°), on augmente brusquement le débit de gaz envoyé dans le four, on observe une fixation de gaz bien plus complète; la surpression créée dans le four à 900° amorce la recarbonatation, qui intervient alors très rapidement. Voici les résultats obtenus sur 100 mg de carbonate chauffé dans ces conditions :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
150	0,1000		
340	0,1000	1 000	0,0560
750	0,0990	900	0,0560
870	0,0980	880	0,0560
900	0,0710	850	0,0900
920	0,0565	800	0,0905
950	0,0560	660	0,0910
1 000	0,0560	350	0,0915

Ces résultats, portés sur la figure 12 (c) confirment le caractère **physique** de l'agglomération des grains de chaux et de carbonate formé, excluant l'hypothèse de la formation d'un composé défini, ou d'une solution solide.

Conclusions.

La dissociation de tous les échantillons de carbonate de calcium analysés (carbonate précipité, craie, calcite naturelle, marbre) donne lieu, à 900°, à un équilibre pratiquement réversible. Au-dessus de cette température et à pression ordinaire, la chaux est stable; au-dessous de 900°, un courant d'une atmosphère de CO^2 provoque la recarbonatation dans une proportion variant légèrement suivant la texture de l'échantillon analysé et suivant l'état hygrométrique du CO^2 utilisé; le produit finalement obtenu est un mélange physique de cristaux de chaux cubiques et de carbonate de calcium rhomboédriques.

La dimension des cristaux décarbonatés est de l'ordre de quelques dixièmes de micron; ceux-ci se présentent en amas

agglomérés, affectant la forme des cristaux initiaux de carbonate. La recarbonatation ne conduit pas à la structure initiale, mais donne naissance à une multitude de cristaux submicroscopiques.

B. — Analyse thermique différentielle de la calcite.

En utilisant la technique décrite dans le chapitre I[er], nous avons effectué les analyses thermiques différentielles de quelques échantillons de carbonates de calcium. La figure 13 représente les diagrammes des produits suivants :

a) Calcite, gros cristaux spathiques, sans provenance ;
b) Craie ;
c) Marbre blanc de Saint-Béat ;
d) Carbonate précipité ;
e) Blanc de Meudon.

On voit que tous les diagrammes présentent un crochet dont une première branche verticale se place vers 900°.

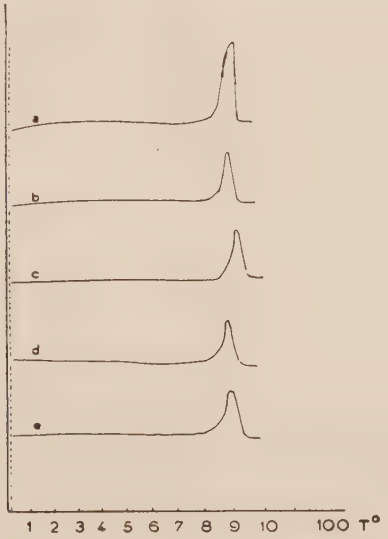


Fig. 13. — Analyse thermique différentielle de divers échantillons de calcite.

Rappelons que l'asymétrie des crochets est due au fait que le couple mesurant les températures a été intentionnellement

placé dans la substance étudiée, e non dans la substance inerte, comme on le fait souvent.

C. — Mesures des vitesses de décomposition de la calcite.

Nous nous sommes proposé d'étudier, par des mesures comparatives de vitesse de décarbonatation, l'influence des divers gaz et vapeurs sur la décomposition du carbonate de chaux.

Ces essais ont été effectués au moyen de la balance de compensation, le four étant réglé au thermostat et parcouru par un courant gazeux. Les prises d'essai étaient en moyenne de l'ordre de 1 g et les pertes de poids ont été notées après 5 et 10 mn de chauffe.

Le matériau utilisé était le carbonate de calcium précipité déjà décrit.

1° Décomposition dans l'air.

Une première série de mesures a été effectuée en l'absence de tout courant gazeux ; la prise d'essai, d'environ 1 g, est maintenue pendant 10 mn à température fixe ; on note après 5 mn, puis après 10 mn, les pertes de poids subies ; le tableau suivant contient les résultats de six essais réalisés à températures différentes.

T°	Prise (g)	Perte après 5 mn	Perte après 10 mn	Perte en % après 10 mn
600	1,216	0,001	0,001	0,1
650	1,214	0,002	0,004	0,3
700	1,205	0,009	0,016	1,3
750	1,170	0,015	0,037	3,1
800	1,090	0,047	0,099	9,1
880	1,241	0,199	0,384	30,9

Ces résultats sont portés sur la figure 14 (courbe 1). On voit que la vitesse de décomposition du carbonate de chaux à l'air croît très vite avec la température ; vers 900°, la décarbonatation d'un gramme d'échantillon est totale en 10 mn, dans les conditions de l'expérience.

2° Décomposition dans un courant d'azote.

En établissant dans le four un courant d'azote d'un débit de 2,5 l à la minute (vitesse gazeuse d'environ 0,3 cm/s dans

le four), nous avons noté les valeurs suivantes, pour la vitesse de décomposition du carbonate de chaux :

T°	Prise (g)	Perte après 5 mn	Perte après 10 mn	Perte en % après 10 mn
600	1,336	0,003	0,005	0,37
650	1,323	0,008	0,015	1,17
700	1,259	0,026	0,047	3,73
750	1,109	0,068	0,130	11,7
800	0,656	0,085	0,168	25,6
850	1,561	0,266	0,488	31,3
875	1,551	0,388	0,658	42,5

La courbe 2 (fig. 14) représente les pertes après 10 mn de chauffe, en fonction de la température. On voit que la décomposition, sensiblement plus rapide que dans le cas précédent, est totale après 10 mn de chauffe à 900°.

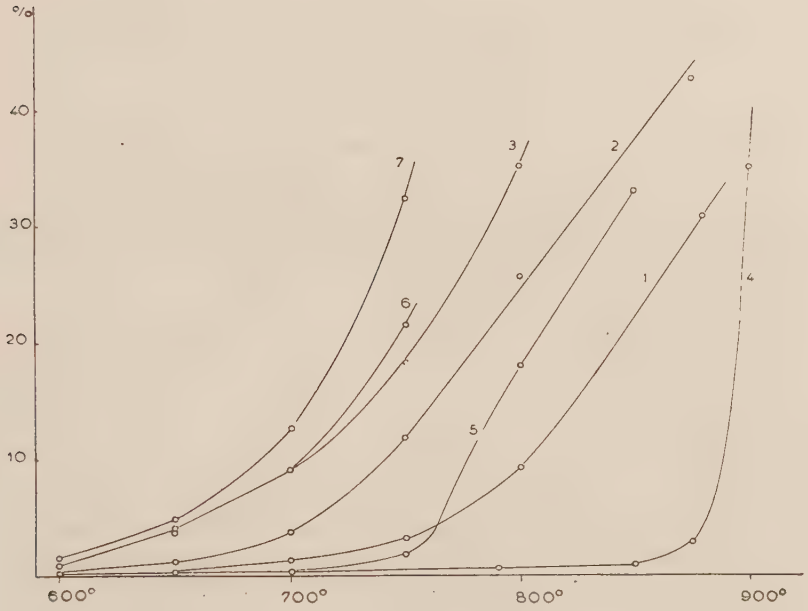


Fig. 14.

3° Décomposition dans un courant de vapeur d'eau.

Le courant de vapeur d'eau envoyé dans le four a été obtenu de la manière suivante : une burette graduée, contenant de l'eau distillée, débite par sa partie inférieure dans un manchon en cuivre chauffé électriquement (fig. 15); en réglant la température du manchon, on arrive facilement à une vapo-

risation convenable de l'eau ; un tampon de laine de verre placé à l'entrée du manchon régularise le débit et évite l'entraînement de gouttelettes d'eau. Le débit de vapeur est déduit de la quantité d'eau liquide vaporisée par minute.

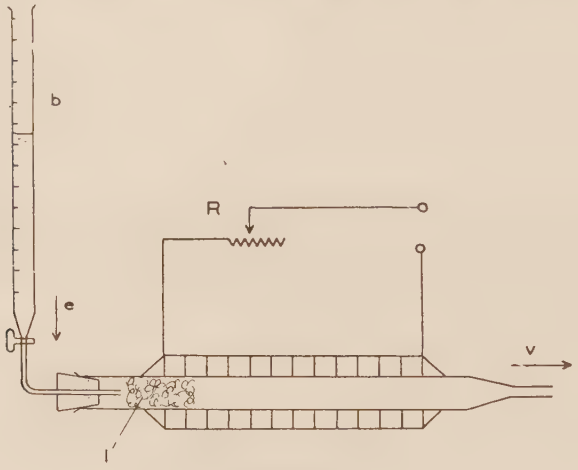


Fig. 15.

Avec un débit de 2 cm³ d'eau vaporisée par minute (environ 2,5 l de vapeur par minute) nous avons noté les pertes de poids suivantes, en fonction de la température :

T°	Prise (g)	Perte après 5 mn	Perte après 10 mn	Perte en % après 10 mn
600	1,249	0,008	0,015	1,2
650	1,218	0,020	0,045	3,7
700	1,110	0,045	0,101	9,1
750	1,597	0,149	0,291	18,2
800	1,353	0,242	0,475	35,1

L'action hydrolysante de l'eau est très nette (courbe 3, fig. 14). A débit égal, la vapeur d'eau a sur la décarbonatation une influence plus grande que l'azote. Il est vraisemblable que l'eau agit par formation intermédiaire d'hydrate de calcium, suivant l'équilibre :

$$(1) \qquad CO^3Ca + H^2O \underset{(b)}{\overset{(a)}{\rightleftharpoons}} Ca\,(OH)^2 + CO^2\uparrow$$

dont les constantes sont d'ailleurs calculables.

L'hydrate de calcium étant totalement décomposé avant 540° (18) suivant l'équation :

$$(2) \qquad Ca\,(OH)^2 \rightleftharpoons CaO + H^2O\uparrow$$

l'équilibre (1) est constamment déplacé dans le sens (a). Ce déplacement est d'ailleurs également favorisé par le grand excès de vapeur d'eau présent dans la phase gazeuse.

4° Décomposition dans un courant d'anhydride carbonique.

Dans un courant d'anhydride carbonique, les mesures des vitesses de dissociation ont donné les valeurs suivantes :

T°	Prise (g)	Perte après 5 mn	Perte après 10 mn	Perte en % après 10 mn
700	1,110	0,002	0,004	0,4
780	1,072	0,003	0,006	0,6
850	1,203	0,006	0,012	1,0
875	0,002	0,015	0,028	2,8
900	1,121	0,020	0,042	35,1

Comme on le voit (courbe 4, fig. 14) la vitesse, d'abord insignifiante au-dessous de 860°, subit vers 900° une discontinuité due au dépassement subit de la tension de dissociation d'une atmosphère.

5° Décomposition dans un mélange gazeux contenant 20 % de CO^2.

Afin de nous rendre compte de l'influence, sur la dissociation du carbonate, d'une proportion définie de gaz carbonique dans le courant gazeux envoyé dans le four, nous avons repris les déterminations précédentes avec un courant d'azote renfermant 20 % de gaz carbonique. Les résultats obtenus, donnés dans le tableau suivant, sont reproduits sur la courbe 5, figure 14.

T°	Prise (g)	Perte après 5 mn	Perte après 10 mn	Perte en % après 10 mn
700	1,040	0,003	0,007	0,7
750	1,220	0,009	0,022	1,8
800	1,100	0,088	0,199	18,1
850	1 210	0,200	0,402	33,2

On voit que la courbe subit une singularité vers 750-800°, température à laquelle la tension de dissociation du CO^3Ca est voisine de 0,2 atmosphère, c'est-à-dire de la pression partielle de gaz carbonique dans l'atmosphère gazeuse du four.

6° Décomposition de la calcite dans un courant de vapeur d'eau en présence de traces de chlorure de sodium.

Dans les anciens traités de chimie industrielle (26), on lit fréquemment que la décomposition du marbre est gran-

dement favorisée par un courant de vapeur d'eau envoyé au moment du départ du gaz carbonique, et que de faibles quantités de sel marin, ajoutées au marbre, accélèrent encore cette dissociation. Cette indication, bien connue des chaux-fourniers, demandait à être vérifiée.

Nous avons préparé, dans ce but, les mélanges suivants de carbonate de calcium précipité et de chlorure de sodium :

1° CO^3Ca (100 parties) + ClNa (1 partie);
2° CO^3Ca (100 parties) + ClNa (2 parties).

Sur chacun d'eux, nous avons effectué des mesures de vitesses de dissociation dans un courant de vapeur d'eau de 2,5 l à la minute.

Voici les résultats obtenus :

T°	Prise (g)	Perte après 5 mn	Perte après 10 mn	Perte en % après 10 mn
		1° CO^3Ca + 1 % de ClNa.		
600	1,408	0,006	0,014	1,0
650	1,350	0,029	0,054	4,0
700	1,200	0,045	0,108	9,0
750	1,073	0,120	0,230	21,4
		2° CO^3Ca + 2 % de ClNa.		
550	1,011	0,000 5	0,001	0,1
600	1,005	0,007	0,015	1,5
600	1,005	0,007	0,015	1,5
650	0,970	0,024	0,048	4,8
700	1,040	0,073	0,132	12,6
750	1,190	0,148	0,386	32,4

Les courbes 6 et 7, figure 14, montrent que si 1 % de ClNa ajouté au marbre ne paraît pas avoir d'action notable sur sa décomposition, une addition de 2 % la modifie sensiblement : à vitesse égale, la température de dissociation est plus basse d'environ 50° dans le dernier cas.

L'explication de cette action catalytique du chlorure de sodium doit être cherchée dans l'influence hydrolysante qu'exerce la vapeur d'eau sur ce sel. On sait en effet (23) qu'au rouge la vapeur d'eau décompose le sel marin suivant la réaction d'équilibre :

(1) $$ClNa + H^2O \rightleftarrows NaOH + ClH,$$

qui est à la base du procédé Gorgeu de préparation de l'acide chlorhydrique (25).

L'acide chlorhydrique formé au sein d'une poudre de calcite doit donner la réaction :

(2) $$CO^3Ca + 2\,ClH \longrightarrow Cl^2Ca + CO^2 + H^2O.$$

Enfin, le chlorure de calcium formé subit à son tour l'hydrolyse (24) :

(3) $Cl^2Ca + H^2O \longrightarrow CaO + 2\ ClH,$

et le cycle peut recommencer.

Nous avons vérifié cette hypothèse en incorporant dans la calcite 2 % de chlorure de calcium, au lieu du sel marin : les vitesses de décomposition ont été sensiblement les mêmes qu'avec ClNa.

Conclusions.

1° Conformément à l'équilibre classique, la vitesse de décarbonatation de la calcite dans un courant **d'air ou d'azote** s'établit suivant une fonction sensiblement exponentielle de la température. La présence de gaz carbonique dans le courant gazeux provoque, dans les courbes de vitesse de décomposition, une singularité qui se place à une température correspondant à la pression partielle de CO^2 dans l'atmosphère gazeuse du four.

2° Un courant de **vapeur d'eau** favorise le départ du gaz carbonique : à vitesse égale, la température de décomposition est abaissée d'environ 50°.

3° Un faible pourcentage de **chlorure de sodium ou de calcium,** ajouté au carbonate de chaux, favorise l'action de la vapeur d'eau : avec 2 % de ClNa, la vapeur d'eau provoque un abaissement de la température de décomposition de l'ordre de 100°, par rapport à un courant d'azote de même débit.

3. — LA DISSOCIATION DU CARBONATE DE CALCIUM DANS L'INDUSTRIE. LES FOURS A CHAUX

La **chaux vive,** industriellement obtenue par décomposition thermique du marbre, est un produit de base fondamental de l'industrie chimique et du bâtiment.

Les fours les plus généralement utilisés pour sa préparation sont constitués d'épaisses tours réfractaires, surmontées de cheminées à tirage naturel ou forcé, et comportant à leur partie inférieure, des bouches de défournement. Leur marche est continue : combustible et calcaire sont chargés en couches

alternées, dans une proportion voisine de 200 kg de coke par tonne de chaux préparée.

Bilan calorifique d'un four à chaux.

La dissociation du marbre absorbe environ 42,5 k/cal par molécule de CO^3Ca. Le rendement brut du four à chaux est le rapport entre l'énergie absorbée par la réaction et l'énergie totale fournie par le combustible.

Le bilan thermique établi ci-dessous se rapporte à un four à chaux de l'exploitation de la Société des Produits Azotés, à Saint-Béat (Haute-Garonne). Ce four produisait 25 t de chaux par jour au moment des mesures.

Le bilan se subdivise en deux grandes parties :

1. — Énergie fournie par le coke.
2. — Énergie absorbée dans les diverses parties du four.

1° Énergie fournie par le coke.

La quantité de coke chargée en moyenne dans ce four est de 850 kg pour 7 200 kg de calcaire, soit **210 kg de coke par tonne de chaux.**

Le pouvoir calorifique moyen de ce coke a été trouvé voisin de 6 950 cal/g. Pour clarifier notre bilan, nous avons adopté le kg de coke à 6 950 cal/g comme unité de quantité de chaleur.

2° Répartition de l'énergie fournie par le combustible.

L'énergie fournie par le coke se répartit de la façon suivante :

Énergie chimique nécessaire à la dissociation du marbre ;
Chaleur perdue par la chaux au défournement ;
Énergie emportée par les gaz de la cheminée ;
Perte par rayonnement.

a) *Énergie chimique de décarbonatation.*

La dissociation d'une molécule de CO^3Ca absorbe 42,5 k/cal ; la préparation d'une tonne de chaux nécessite donc :

$$\frac{42{,}5 \times 10^6}{56} \text{ cal.,}$$

soit :

$$\frac{42{,}69 \times 10^6}{56 \times 6\,950} = 110 \text{ kg de coke.}$$

Ce calcul suppose que la chaux préparée est composée de CaO pur. Or la chaux industrielle contient, d'une part du **calcaire incuit,** d'autre part des impuretés dues essentiellement aux **cendres du coke.**

Nous avons trouvé dans la chaux préparée : 5 % d'incuit et un taux de cendre de 15 % dans le coke. La tonne de chaux industrielle ne contient en réalité que 920 kg de CaO, dont la préparation nécessite une énergie chimique équivalente à :

$$\frac{920 \times 110}{1\,000} = 100 \text{ kg de coke.}$$

b) *Calories emportées par la chaux au défournement.*

Au cours d'une marche à 25 t de chaux par jour, le défournement s'opère pratiquement à la température ambiante. La zone de feu est en effet assez haute, pour que la chaux cuite ait le temps de se refroidir au contact de l'air ascendant de combustion.

Pour donner une idée des pertes que l'on pourrait enregistrer avec une marche plus forte, calculons la quantité de chaleur emportée par 1 t de chaux sortant à 100° ; en prenant 0,2 comme chaleur spécifique du CaO, on trouve une quantité de chaleur équivalente à :

$$q = \frac{0{,}2 \times 10^2 \times 10^6}{6\,950 \times 10^3} = 3 \text{ kg de coke,}$$

soit 1,5 % du coke introduit.

c) *Énergie emportée par les gaz.*

Les gaz de combustion, mêlés au CO^2 issu de la dissociation du calcaire, sortent chauds de la cheminée: ils emportent ainsi une certaine quantité de calories. Mais les nombreux prélèvements effectués dans la cheminée ont montré en outre, dans les gaz de queue, une proportion notable d'oxyde de carbone ; ils possèdent ainsi un certain pouvoir calorifique.

Ces gaz contiennent donc à la fois de **l'énergie calorifique** et de **l'énergie chimique.**

ÉNERGIE CALORIFIQUE PERDUE PAR LES GAZ. — **Les gaz sortent par la cheminée à une température moyenne de 180° et avec un débit que nous avons trouvé voisin de 90 m³/mn.**

Par heure, c'est-à-dire sensiblement par tonne de chaux préparée, les calories ainsi emportées par les gaz correspondent à :

$$\frac{0{,}2 \times 180 \times 90 \times 60}{6\,950} = 27{,}9 \text{ kg de coke,}$$

soit 13,2 % du coke introduit.

ÉNERGIE CHIMIQUE CONTENUE DANS LES GAZ. — **La composition moyenne des gaz de la cheminée est la suivante :**

CO^2	CO	O^2	Reste	Total
14,3	3,0	11,9	70,8	100

En prenant 68 k/cal par molécule-gramme comme pouvoir calorifique du CO, on trouve qu'avec un débit gazeux de 90 m³/mn, la présence de 1 % de CO dans les gaz cause une perte de calories correspondant à :

$$\frac{68 \times 90 \times 60 \times 10^2}{28 \times 6\,950} = 18{,}8 \text{ kg de coke,}$$

soit 8,9 % du coke utilisé.

3 % de CO dans les gaz correspondent à une perte de coke de 26,7 %.

d) *Énergie perdue par rayonnement.*

Les pertes dues au rayonnement du four à chaux ne peuvent que difficilement être évaluées expérimentalement. On admettra que la différence à 100 % de toutes les autres pertes constitue la part de perte due au rayonnement.

Conclusions.

Le **bilan thermique** du four à chaux montre que la préparation d'une tonne de chaux nécessite **210 kg de coke,** répartis de la manière suivante :

	Coke en kg		Coke en %
Réaction de décarbonatation	100	soit	47,6
Pertes au défournement.....	—	—	—
Énergie calorifique des gaz chauds....	27,9	—	13,2
Énergie chimique (CO) des gaz.....	56,4	—	26,7
Rayonnement.....	25,7	—	12,5
Totaux.....	210,0	soit	100,0

Le **rendement thermique brut** du four à chaux est de l'ordre de 50 %.

Si l'on considère les différentes causes de pertes, on s'aperçoit que la chaleur perdue par rayonnement et celle qui est dissipée par la chaux au défournement sont relativement faibles. Il n'en est pas de même de l'énergie emportée par les gaz, qui consomme en effet, à elle seule, 40 % du coke introduit, soit 80 % du total des pertes.

Nous devons noter que la production de 25 t/j est plutôt faible pour le four considéré et que, dans une marche plus active, les pertes par rayonnement doivent être plus réduites. Il en est de même de celles que provoquent les gaz chauds, car une marche plus rapide a généralement pour effet d'abaisser la zone de feu et de diminuer, par conséquent, la température de sortie des gaz.

D'une tout autre importance sont les pertes dues à la présence de CO dans les gaz de queue. Nous avons vu que 1 % de ce gaz occasionnait une perte de près de 9 % du coke introduit. La formation de l'oxyde de carbone au sein du four à chaux s'explique par le passage du gaz carbonique, issu de la combustion du coke ou de la décomposition du marbre, sur des couches chaudes de coke, suivant la réaction bien connue :

$$CO^2 + C \longrightarrow 2\ CO.$$

On peut penser que la teneur en CO des gaz résiduaires sera d'autant plus réduite que l'on réalisera une meilleure aération du four. Une marche à vive allure et une ventilation forcée doivent réduire efficacement la durée de contact entre l'anhydride carbonique formé et les couches actives de coke.

On est cependant limité dans cette voie par la nécessité de conserver un bon échange calorifique entre les gaz chauds et les couches supérieures de matériaux, et c'est là une raison impérieuse pour maintenir la zone de feu aussi bas que possible dans le four.

II. — DISSOCIATION DE LA CALCITE EN PRÉSENCE D'UN FONDANT

Les expériences précédentes ont montré que le carbonate de calcium, maintenu dans une atmosphère de gaz carbonique, était complètement dissocié à des températures supérieures à 900°. Nous avons étudié l'influence de la présence de fondant sur cette dissociation.

On sait que la fusion de la calcite ne peut être obtenue que sous une très forte pression de gaz carbonique et à une température voisine de 1 400° ; il est cependant possible, grâce à l'addition de fondants appropriés, d'obtenir des solutions stables dans lesquelles le carbonate de calcium se trouve à l'état liquide. Une étude des systèmes CO^3Ca-CO^5Na^2 et CO^3Ca-CO^3K^2, due à Niggli (28), montre que pour des teneurs allant jusqu'à 50 % de calcite, ces mélanges sont entièrement fusibles avant 880°.

La propriété qu'ont les carbonates alcalins de mouiller la calcite a déjà été utilisée par Zavrieff (30) dans ses mesures absolues de tensions de dissociation : cet auteur signale une accélération dans l'établissement de l'équilibre, sans modification de celui-ci.

EXPÉRIENCE FONDAMENTALE

Un premier essai d'analyse thermique pondérale a été effectué, en atmosphère de CO^2, sur le mélange suivant :

CO^3Ca (1 partie) + CO^3Na^2 (3 parties).

Ce mélange contient une proportion de fondant telle que la totalité de la calcite doit s'y trouver liquide à 900°. L'analyse thermique pondérale a conduit aux résultats suivants :

T°	Poids du mélange
150	0,418
450	0,4175
800	0,4175
900	0,417
930	0,417
950	0,4165
970	0,4155
985	0,4105
1 000	0,406
1 020	0,401
1 050	0,3955
1 100	0,388
1 150	0,3825

L'examen de la courbe de décomposition (fig. 16) montre que les pertes de poids ne deviennent appréciables qu'au delà de 930°; elles s'échelonnent alors, progressivement, jusqu'à des températures très élevées et la décomposition ne paraît pas totale encore à 1 000°. La solution calcite-fondant présente apparemment plus de stabilité que la calcite pure. Cela confirme les déterminations isolées effectuées par Niggli; cet auteur trouve, par exemple, qu'un mélange CO^3Ca-CO^3Na^2 à 30 % de CO^3Ca, maintenu à 930° et à la pression atmosphérique dans un courant de CO^2, n'accuse pas de perte de poids sensible au bout de 2 h. On sait que, dans les mêmes conditions, la calcite seule serait totalement dissociée.

Le chapitre suivant traite de la théorie de la dissociation de la calcite au sein d'un fondant. Il est suivi de quelques essais expérimentaux dont les résultats permettent l'établissement des diagrammes isothermes de dissociation des mélanges CO^3Ca-CO^3Na^2 et CO^3Ca-CO^3K^2.

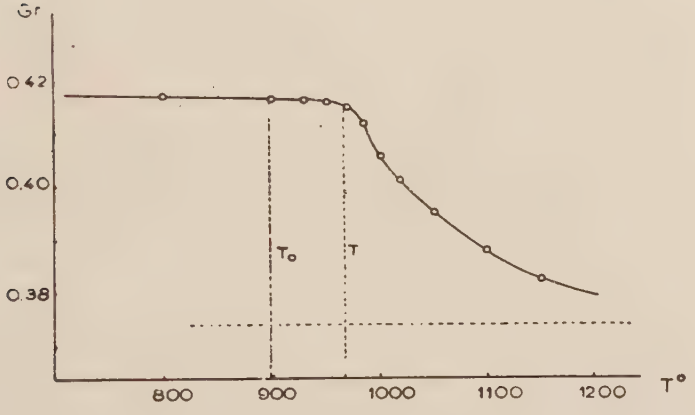


Fig. 16.

1. ÉTUDE THÉORIQUE THERMODYNAMIQUE DE LA DISSOCIATION DE LA CALCITE AU SEIN D'UN FONDANT

Représentation spatiale de l'équilibre.

Nous avons vu que la dissociation du carbonate de calcium donne naissance à un équilibre univariant, dont l'équation

caractéristique peut se mettre sous la forme approchée :

$$(1) \qquad \text{Log } p = \frac{Q_0}{4{,}573}\left(\frac{I}{T_0} - \frac{I}{T}\right).$$

C'est l'équation d'une exponentielle rapportée aux axes (p, T).

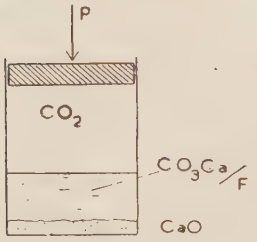


Fig. 17.

Lorsque la calcite est en solution dans un fondant, que nous supposerons pour le moment indissociable, l'équilibre chimique né de sa décomposition peut s'écrire :

$$CO^3Ca/\text{fondant} \rightleftarrows CaO + \text{fondant} + CO^2 + \text{fondant}.$$

Au point de vue de la règle des phases (fig. 17), ce système possède deux degrés de liberté ; trois constituants indépendants (fondant, calcite et CO^2 par exemple) sont répartis en trois phases :

1° Une phase liquide : solution de calcite dans le fondant ;
2° Une phase solide : chaux vive ;
3° Une phase gazeuse : CO^2.

Comme tout équilibre bivariant, il est susceptible d'une représentation spatiale, dont l'équation caractéristique est de la forme :

$$(2) \qquad f(p, t, C) = 0,$$

dans laquelle C, concentration de la solution calcite/fondant, représente par exemple le rapport du nombre de molécules de calcite au nombre total de molécules du mélange. L'expression (2) montre que la température d'inversion du système, c'est-à-dire la température pour laquelle la tension gazeuse atteint une atmosphère, est ici fonction de la proportion de fondant dans le mélange, alors que pour la calcite pure elle était parfaitement définie. Qualitativement, nous trouvons ainsi l'explication du diagramme de la figure 16 : le mélange sursaturé, en fondant, présente une tension de dissociation toujours inférieure à celle du CO^3Ca pur ; il faut donc dépasser 900° pour amorcer la décomposition. Comme chaque départ de CO^2 entraîne une diminution de la concentration de la solution, la tension de décomposition varie continûment et les pertes de poids, fonctions de la température d'inversion, s'échelonnent sur un grand intervalle de température.

Remarques.

1° L'équilibre que nous analysons suppose que la totalité de la calcite se trouve à l'état liquide ; il est bien évident que, si la solution est saturée en calcite et contient un excès de ce composé à l'état solide, le système, comportant une phase supplémentaire, demeure univariant.

Nous appellerons C_S la concentration moléculaire à saturation ; l'analyse thermique fournit un moyen de la déterminer.

2° Nous avons supposé que le fondant utilisé était inaltérable sous l'action de la chaleur et qu'il ne produisait aucun constituant gazeux supplémentaire ; or le carbonate alcalin, carbonate de sodium ou de potassium, pris comme fondant, présente déjà à 900° une tension de dissociation finie, quoique très faible. Mais il faut remarquer que la phase gazeuse résultant de la dissociation de ces carbonates est identique à celle que donne CO^3Ca ; il résulte de la différence considérable de leurs tensions respectives de dissociation, que le fondant demeurera inaltéré tant qu'il y aura un excès de calcite en solution. Le fondant peut, dans ces conditions, être considéré comme indissociable aux températures de l'expérience.

Nous avons supposé également l'insolubilité de la chaux vive dans la solution calcite/fondant. D'après les mesures de O. Sackur (29), la solubilité du CaO dans les carbonates alcalins est en effet négligeable.

3° Du point de vue de la règle des phases, on a l'habitude de comparer la dissociation du carbonate de chaux à l'ébullition d'un liquide pur ; l'équilibre entre une solution de carbonate de chaux dans un fondant avec le gaz carbonique peut, de la même manière, être comparé à celui d'une solution binaire avec la vapeur du solvant. L'analogie se retrouve d'ailleurs dans les faits : le départ du CO^2 dû à la dissociation de la solution calcite/fondant provoque, au sein du liquide, un bouillonnement qui fait penser à une véritable ébullition.

L'étude de la surface représentative du phénomène, au voisinage du point normal d'inversion de la calcite, peut être faite sur des sections soit isothermes, soit isologues de cette surface. Nous ferons cette étude sur les sections isothermes ; nous déduirons, du faisceau d'isothermes déterminé, l'expression des sections isologues et enfin celle des isobares. Ce sont ces dernières que nous soumettrons à la vérification expérimentale.

Isothermes de la dissociation.

Considérons le système CO^3Ca/fondant, en équilibre à la température T° avec la chaux et le gaz carbonique. La tension

de dissociation de ce système s'établit à une valeur p, fonction de la concentration de la solution. Si nous appelons C_s la concentration de saturation à la température T, la pression de CO^2 peut varier de 0, pour une concentration nulle en calcite, à une valeur P_T, pour la concentration de saturation ; cette valeur n'est autre que la tension de dissociation de la calcite pure à la température T. L'allure de la variation de p en fonction de C nous est inconnue, mais nous pouvons poser d'une manière tout à fait générale :

$$p = a P_T,$$

a étant l'**activité** de la calcite en solution.

Si le mélange était **idéal**, l'isotherme T se réduirait à la droite OP (fig. 18), l'activité serait alors égale à la concentration molaire de la solution. Ceci supposerait une miscibilité totale des deux constituants ; or nous savons que les mélanges de calcite et de carbonates alcalins ne sont fusibles que jusqu'à une proportion voisine de 50 % de CO^3Ca. Au delà de cette concentration, la tension de dissociation des mélanges est donc forcément celle de l'excès de calcite solide. L'allure la plus simple que pourrait alors présenter l'isotherme est celle de la droite OI, qui correspondrait à un **coefficient d'activité** constant du mélange.

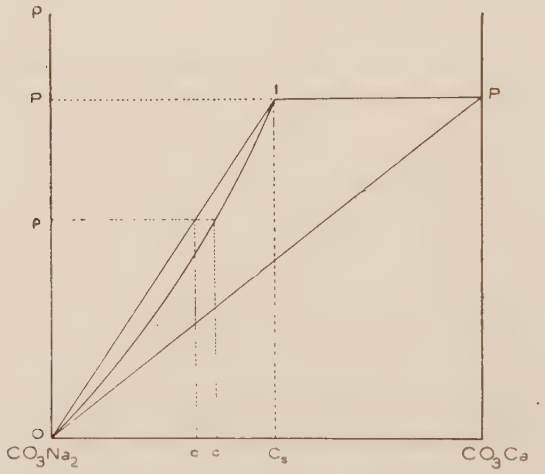


Fig. 18.

Admettons ce résultat dans une première approximation. Nous avons alors, au point I d'activité égale à l'unité :

(3) $$I = \gamma C_s.$$

Comme d'autre part, le coefficient d'activité de la solution est lié à la concentration et à l'activité par la relation :

$$a = \gamma C \tag{4}$$

on trouve :

$$a = \frac{C}{C_s}. \tag{5}$$

L'isotherme T devient ainsi :

$$p = \frac{C}{C_s} P_T, \tag{6}$$

d'où :

$$\frac{P_T - P}{P_T} = \frac{C_s - C}{C_s}. \tag{7}$$

L'abaissement relatif de la tension de dissociation d'une solution de calcite/fondant est proportionnel à la concentration molaire de la solution. On trouve une loi analogue à celle de Raoult sur les solutions.

Dans le cas général où l'isotherme n'est pas linéaire, on aurait :

$$p = \gamma C P_T. \tag{8}$$

Expression générale de la surface représentative.

Considérons plusieurs isothermes T_1, T_2, T_3, etc., représentées respectivement par les formules :

$$p = \gamma C P_{T1},$$
$$p = \gamma C P_{T2},$$
$$\cdots\cdots$$
$$p = \gamma C P_{Tn}.$$

La figure 19 représente le faisceau ainsi obtenu. Dans ces expressions, P_{Tn} représente la pression de dissociation de la calcite à la température T_n. Or nous connaissons la variation de P en fonction de T, au voisinage de la température d'inversion de la calcite pure. Elle n'est autre que l'équation d'une isologue particulière de notre surface : celle qui correspond à C_s.

L'équation générale du faisceau des isothermes devient alors :

$$\text{Log}\frac{P}{P_0} = \text{Log}\,\gamma C + \frac{JQ_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \tag{9}$$

Dans cette expression tout à fait générale, γ et par conséquent C_s ne sont pas supposés constants.

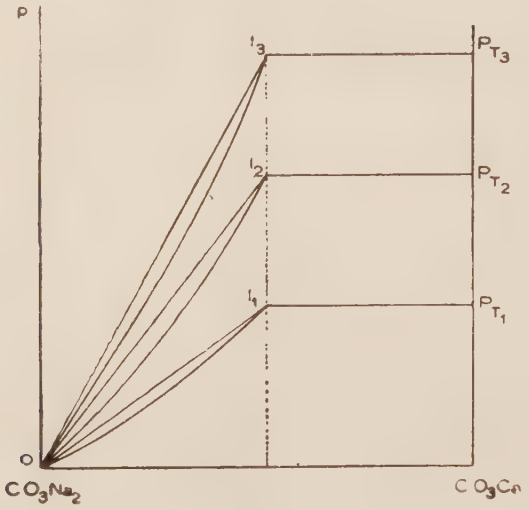


Fig. 19.

Si on admet que le coefficient d'activité est constant :

$$\text{(10)} \qquad \text{Log}\,\frac{P}{P_0} = \text{Log}\,\frac{C}{C_s} + \frac{JQ_0}{R}\left(\frac{I}{T_0} - \frac{I}{T}\right).$$

En introduisant la variable **entropie de dissociation :**

$$\Delta S = \frac{Q_0}{T} \qquad \Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0}.$$

l'expression (10) peut se mettre sous la forme :

$$\text{(11)} \qquad \boxed{\text{Log}\,\frac{P}{C} = k\,\Delta S + k'}$$

avec :

$$k = -\frac{1}{2{,}30} \times \frac{T}{R}.$$

$$k' = \frac{1}{2{,}30} \times \frac{T}{R}\,\Delta S_0 + \log\frac{P_0}{C_s}$$

C'est l'équation d'un plan rapporté aux variables :

$$\log p, \quad \log c \quad \text{et} \quad \Delta S.$$

Sections isobares.

L'équation d'une section isobare s'obtient en introduisant dans les expressions précédentes la valeur p, correspondant à la pression de CO^2 dans la phase gazeuse.

Dans le cas particulier où l'on opère à pression atmosphérique ordinaire, on a :

$$p = P_0,$$

ce qui donne pour l'équation de l'isobare :

$$\text{(12)} \qquad \text{Log}\,\gamma\, C + \frac{JQ_0}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{I}{T}\right) = 0,$$

et en admettant γ constant :

$$\text{(13)} \qquad \text{Log}\,\frac{C}{C_s} + \frac{JQ_0}{R}\left(\frac{I}{T_0} - \frac{I}{T}\right) = 0,$$

Le logarithme de la concentration molaire de la solution est fonction linaire de l'entropie de dissociation du système.

Remarque.

Lorsque la concentration molaire de la solution est voisine de la saturation, l'expression (13) est susceptible d'un développement en série limité au premier terme ; le coefficient d'activité tend alors vers la valeur C/C_s :

$$\text{Log}\,\gamma\, C \neq \text{Log}\,\frac{C}{C_s} = \text{Log}\left[1 - \frac{C_s - C}{C_s}\right] \neq \frac{C_s - C}{C_s},$$

c'est-à-dire :

$$\frac{C_s - C}{C_s} = \frac{JL_0}{R} \times \frac{T_0 - T}{TT_0},$$

Comme T est alors voisin de T_0 :

$$\frac{\Delta C}{C_s} \neq \frac{JL_0^2}{RT_0}\,\Delta T$$

et :

$$\text{(14)} \qquad \Delta T \neq \left[\frac{RT_0^2}{JQ_0C_s}\right]\Delta C.$$

L'élévation de la température d'inversion de la calcite

par addition de traces de fondants est ainsi proportionnelle à la variation de la concentration molaire de la solution.

C'est une loi analogue à celle de Raoult sur l'ébulliométrie.

Énergie libre du système.

Les considérations de potentiel chimique permettent de retrouver rapidement toutes les expressions précédentes.

Nous avons vu (chap. I[er]) que le potentiel thermodynamique de l'équilibre né de la dissociation de la calcite pouvait se mettre sous la forme :

$$\Delta G_{cal} = Q_0 - S_0 T.$$

Dans le cas où la calcite est en solution dans un fondant indissociable, son potentiel chimique se trouve diminué d'une quantité : RT log a (31) relative à son activité dans cette solution ; il vient alors :

$$G_{cal} = Q_0 - S_0 T - \frac{RT}{J} \operatorname{Log} \gamma C.$$

L'équation générale de la surface représentative s'écrit :

$$\operatorname{Log} \frac{P}{P_0} = \operatorname{Log} \gamma C + \frac{JQ_0}{R} \left(\frac{I}{T_0} - \frac{I}{T} \right).$$

l'équation d'une isobare s'obtient en écrivant :

$$\Delta G = \text{constante},$$

et dans le cas particulier où l'on opère à pression atmosphérique normale :

$$\Delta G = 0;$$

l'isobare particulière correspondant à cette pression s'écrit alors :

$$\operatorname{Log} \gamma C + \frac{JQ_0}{R} \left(\frac{I}{T_0} - \frac{I}{T} \right) = 0,$$

ou, en introduisant les log vulgaires et tous calculs faits :

$$\operatorname{Log} \gamma C = + \frac{Q_0}{4{,}573} \left(\frac{I}{T} - \frac{I}{T_0} \right).$$

C'est cette équation que l'analyse thermique pondérale nous permet de vérifier.

2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

L'analyse thermique pondérale d'un mélange fondu, contenant une proportion connue de calcite, fournit un diagramme poids-température, duquel il est facile de déduire l'isobare :

$$C = f(T),$$

correspondant à la pression atmosphérique normale.

Un calcul simple permet alors de tracer le diagramme :

$$\log C = f\left(\frac{1}{T}\right).$$

de ces mélanges, et de déterminer leurs coefficients d'activité pour différentes concentrations.

Cette étude a été faite sur les systèmes :

CO^3Na^2-CO^3Ca et CO^3K^2-CO^3Ca.

1° Système CO^3Na^2-CO^3Ca.

On a réalisé un mélange fondu des deux carbonates dans les proportions suivantes :

CO^3Na^2 (0,212 gr) + CO^3Ca (0,400 gr),

ce qui correspond sensiblement à $2CO^3Ca$, CO^3Na^2, dans lequel la calcite se trouve en sursaturation.

L'analyse thermique de ce mélange, dans un courant de CO^2 sous pression atmosphérique, a conduit aux mesures suivantes :

T°	Pertes de poids (Mg)	Poids total (Mg)
400	0	612
700	0	612
800	0	612
890	0	612
900	20	592
910	86,5	525,5
925	120	492
950	139	473
1 000	157	455
1 050	169	443
1 100	174,5	437,5

La courbe correspondante est reproduite sur la figure 20.

On voit que la saturation du mélange a lieu pour une proportion quasi équimoléculaire des deux carbonates.

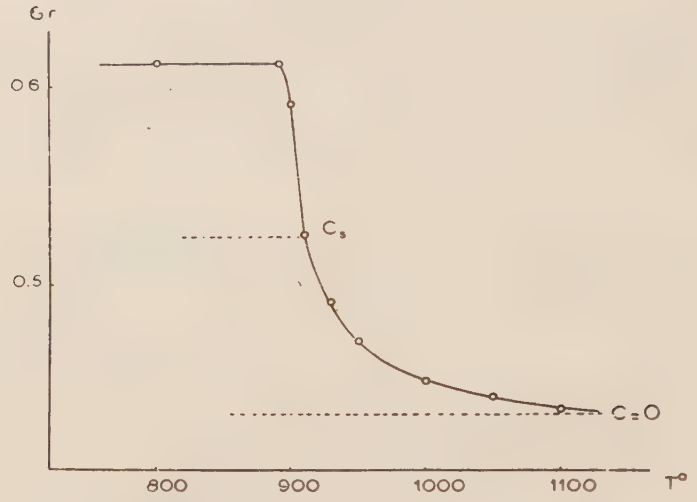


Fig. 20.

Afin de déterminer les coefficients d'activité de ces mélanges, on a calculé, à partir du diagramme précédent, les valeurs correspondant à T, $\frac{1}{T}$, C et log C. On rappelle que C s'obtient en écrivant :

$$C = \frac{\frac{\text{poids } CO^3Ca}{100}}{\frac{\text{poids } CO^3Ca}{100} + \frac{\text{poids } CO^3Na^2}{100}}.$$

t°	T°K	$\frac{10^4}{T}$	C	log C
900	1 173	8,525	0,655	$\bar{1}$,8162
910	1 183	8,45	0,500	$\bar{1}$,6990
920	1 193	8,38	0,430	$\bar{1}$,6335
950	1 223	8,18	0,295	$\bar{1}$,4698
980	1 253	7,98	0,218	$\bar{1}$,3385
1 000	1 273	7,85	0,170	$\bar{1}$,2304
1 025	1 298	7,69	0,130	$\bar{1}$,0792
1 050	1 323	7,56	0,085	$\bar{2}$,9294

Le tracé du diagramme $\log C = f\left(\frac{I}{T}\right)$ figure 21 (Na) montre que ces mélanges correspondent sensiblement à un coefficient d'activité constant et voisin de 2. La pente de la droite

obtenue a une valeur égale à :

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{0,7}{8,2 \times 10^{-4}},$$

ce qui donne Q_0 la valeur :

$$S_0 = 39\,300 \text{ cal.},$$

valeur voisine de celle obtenue par les mesures thermochimiques (42 500 cal.).

La concentration à saturation étant égale à 0,5, les mélanges calcite-CO^3Na se comportent pratiquement comme des solutions idéales du sel double :

$$CO^3Ca,\ CO^3Na^2,$$

dans le fondant CO^3Na^2.

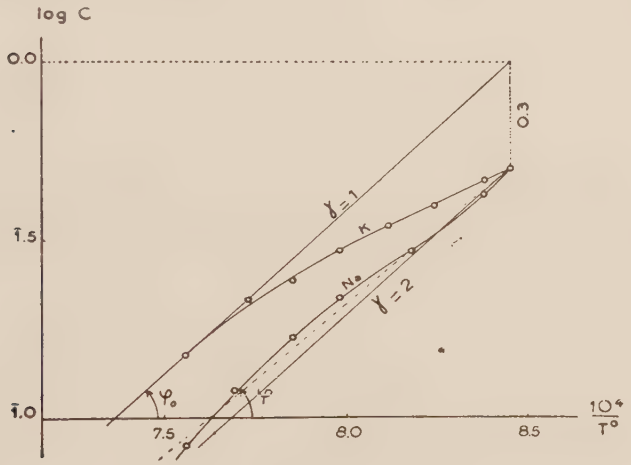


Fig. 21.

L'écart des ordonnées de la courbe tracée figure 22 avec la droite relative à $\gamma = I$ (Idéalité) permet d'évaluer directement log γ. On en déduit γ pour les diverses concentrations. Ces valeurs sont portées dans le tableau suivant, sur lequel on a en outre porté les produits $\gamma \times C$.

C	log γ	γ	γC
0,50	0,30	2,00	1
0,43	0,30	2,00	0,85
0,295	0,285	1,93	0,57
0,218	0,23	1,70	0,37
0,170	0,22	1,66	0,28
0,120	0,22	1,66	0,20
0,085	0,25	1,78	0,135

Isotherme T = T°.

En supposant que γ soit seulement fonction de la concentration et ne varie pas, notamment, avec la température du système, ces valeurs permettent de tracer le diagramme isotherme CO^3Ca, CO^3Na^2 pour T = T°. On connaît en effet, pour chaque concentration, la valeur du coefficient d'activité, donc de l'activité. Il est par conséquent possible de tracer :

$$p = ap_0 = \gamma CP_0,$$

pour P_0 = 1 atmosphère.

La figure 22 reproduit cette courbe. On voit qu'elle s'écarte relativement peu de la droite OI, ce qui revient à dire que les mélanges fondus des carbonates de calcium et de sodium se comportent sensiblement comme des solutions idéales du sel double :

$$CO^3Ca,\ CO^3Na^2,$$

dans le carbonate de soude en excès.

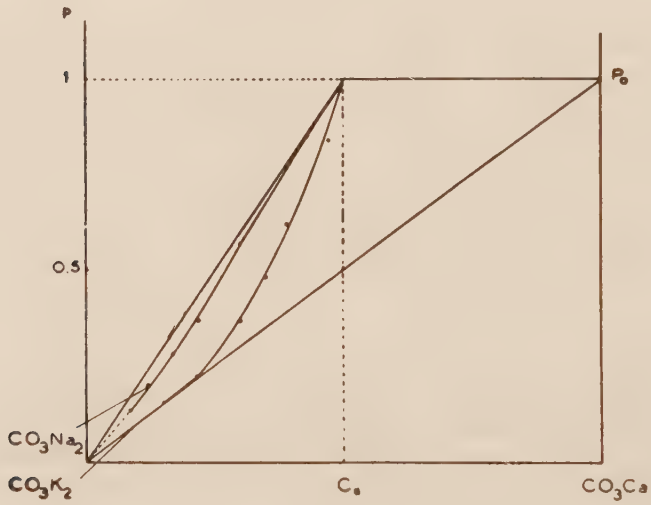


Fig. 22.

2° Système CO^3K^2-CO^3Ca.

Comme précédemment, on a effectué l'analyse thermique pondérale, en atmosphère de CO^2, sur un mélange :

CO^3Ca : 0,240 gr

CO^3K^2 : 0,354 gr,

correspondant sensiblement à $2CO^3Ca\text{-}CO^3K^2$.

On a noté les pertes de poids suivantes :

T	Poids	Perte de poids
150	594	0
300	594	0
490	593	1
650	591	3
800	590	4
890	588	6
900	573	21
920	504	90
940	491	105
960	481	113
980	472	122
1 000	465	129
1 020	461	133
1 050	454	140
1 070	447	147
1 100	437	157

La courbe de la figure 23 montre que la saturation a lieu, comme dans le cas précédent, au voisinage de :

$$C_s = 0{,}5.$$

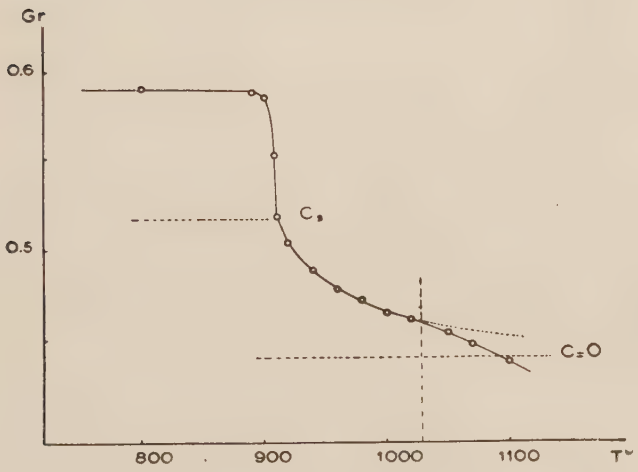


Fig. 23.

On remarque qu'à des températures supérieures à 1 020° le phénomène de la dissociation est troublé par la volatilisation partielle du carbonate de potasse.

Comme précédemment, on a calculé les valeurs de C, log C, $\frac{1}{T}$ pour des températures comprises entre 900° et 1 050°.

t	T° K	$\frac{10^4}{T}$	C	log C
920	1 193	8,38	0,473	$\bar{1}$,675
940	1 213	8,24	0,390	$\bar{1}$,591
960	1 233	8,11	0,349	$\bar{1}$,543
980	1 253	7,98	0,296	$\bar{1}$,471
1 000	1 273	7,85	0,249	$\bar{1}$,396
1 020	1 293	7,73	0,216	$\bar{1}$,335
1 050	1 323	7,56	0,152	$\bar{1}$,179

La courbe log C = $f\left(\frac{1}{T}\right)$ (fig. 21) montre l'écart considérable que présentent les mélanges avec l'idéalité.

Comme précédemment, on en a déduit les valeurs de log γ et γ, ainsi que du produit γC :

C	log γ	γ	γC
0,473	0,25	1,78	0,842
0,390	0,20	1,59	0,617
0,349	0,14	1,38	0,482
0,296	0,10	1,26	0,373
0,249	0,05	1,13	0,252
0,216	0,00	1,00	0,216
0,152	0,00	1,00	0,151

L'isotherme T = T° est portée sur la figure 22. On voit que les mélanges CO^3Ca-CO^3K^2, saturés à 50 % de calcite, s'écartent très sensiblement de la droite $\gamma = 2$. Leur coefficient d'activité varie de 2 à 1, suivant que la concentration des mélanges passe de la saturation à la dilution infinie de ces solutions.

***

CONCLUSIONS

La dissolution de la calcite dans un fondant, tel qu'un carbonate alcalin, a pour effet de la stabiliser du point de vue de sa dissociation thermique. Alors que la température d'inversion du carbonate de calcium pur est voisine de 900°, celle d'une solution CO^3Ca/fondant peut, suivant la proportion de fondant, atteindre et dépasser 1 000°.

Qualitativement, l'explication de ce fait est simple : la présence d'un fondant en excès entraîne, du point de vue de la règle des phases, la bivariance de l'équilibre. La température d'inversion est donc liée à la concentration de la calcite dans la solution en équilibre, au même titre que la température d'ébullition d'une solution binaire à un seul constituant volatil.

Un raisonnement thermodynamique simple montre que les variables C, P et T sont liées par une relation :

$$\log \frac{C}{P} = k \frac{Q_0}{T} + k'.$$

L'analyse thermique pondérale de ces mélanges fournit un moyen de déterminer l'allure des isothermes correspondant à $T = T_0$.

Les résultats expérimentaux obtenus permettent les conclusions suivantes :

1° Les mélanges fondus de calcite et de carbonate de sodium se comportent, du point de vue de leur dissociation thermique, sensiblement comme des **solutions idéales** du sel double CO^3Ca, CO^3Na^2 dans le carbonate de sodium : les deux constituants CO^3Ca, CO^3Na^2 et CO^3Na^2 sont miscibles en toutes proportions et la tension de dissociation des solutions obtenues est fonction linéaire de leur concentration molaire.

2° Les coefficients d'activité des mélanges fondus CO^3Ca, CO^3K^2, varient fortement avec la concentration des solutions obtenues. La saturation étant voisine de la proportion équimolaire des deux carbonates, la tension de dissociation de ces solutions n'est pas une fonction simple de leur concentration molaire. L'allure de la variation montre que le carbonate de potasse présente un caractère plus stabilisant sur la calcite que le carbonate de soude, bien que sa dissociation soit, à température égale, sensiblement égale à celle du carbonate de soude pur.

III. — DISSOCIATION THERMIQUE DU CARBONATE DE MAGNÉSIUM

GÉNÉRALITÉS - NOMENCLATURE

La **giobertite,** ou magnésite, est le carbonate rhomboédrique naturel de magnésium. Sa composition centésimale correspond à CO^3Mg :

MgO	47,82
CO^2	52,18

Elle se présente dans la nature sous des formes assez distinctes : les unes terreuses et **microcristallines,** quelquefois appelées magnésites compactes; d'autres marmoréennes, connues sous le nom de magnésites spathiques.

Une de leurs propriétés macroscopiques dominantes est leur remarquable stabilité vis-à-vis des agents chimiques : l'acide chlorhydrique dilué est sans action, même à l'ébullition ; l'acide concentré ne les attaque que difficilement à chaud.

Le **carbonate de magnésium** chimique se présente sous forme d'une poudre microcristalline très légère. Généralement hydraté, il n'offre vis-à-vis des agents physico-chimiques aucun des caractères de stabilité de la giobertite naturelle ; l'acide chlorhydrique dilué le dissout complètement à froid. Sa densité est plus faible que celle de l'espèce naturelle.

Lorsque l'on consulte la bibliographie du carbonate de magnésium, on est frappé par l'extraordinaire divergence des résultats publiés au sujet de sa dissociation thermique. Suivant la nature du carbonate utilisé et la méthode employée, les divers auteurs ont obtenu pour température d'inversion du CO^3Mg des valeurs très différentes. Le tableau ci-après résume les principales déterminations connues.

Nous avons repris cette étude par les techniques d'analyse thermique, étayées par des examens microscopiques et radiocristallographiques.

A. — ANALYSE THERMIQUE DE LA GIOBERTITE

Échantillons. Analyse chimique.

Deux catégories d'échantillons ont été étudiées :

Les giobertites de Silésie et de Serbie, appartenant au groupe des giobertites compactes ;

AUTEURS	Matériaux employés	Méthode de détermination	Température de dissociation sous 1 atmosphère
(7) Brill (O.).....	CO^3Mg artificiel.	Microbalance de compensation.	7 échelons de dissociations allant de 265° à 510°.
(33) Mark (R.) et Simek (A.).....	—	Mesure des tensions de dissociation.	402°
(2) Grunberg (K.).....	Giobertite sans provenance.	Analyse thermique pondérale.	550° ± 20°
(8) Hedvall (J. A.).....	CO^3Mg artificiel.	Analyse thermique.	546°
(14) Mitchell (A. E.).....	Giobertite du Tyrol.	Mesure des tensions de dissociation.	756°
(36) (37) Centnerszwer (M.) et	CO^3Mg artificiel.	Mesure des volumes gazeux dégagés.	3 échelons de dissociation
Brugs (B.).....	Giobertite compacte.		— —
(35) Manchot (W.) et Lorenz (L.).	CO^3Mg artificiel.	Mesure des tensions de dissociation.	540°
(38) Backström (H. L. G.).....	—	—	400°
(5) Migeon (G.).....	Giobertite naturelle.	Analyse thermique pondérale.	625°
(10) Longchambon (H.).....	—	—	550°

Les giobertites du Tyrol et de Hall, d'aspect spathique.

Voici les analyses chimiques de ces échantillons :

Provenance	Tyrol	Hall	Serbie	Silésie
Humidité	0,31	0,42	1,72	0,33
Perte au feu.....	51,35	42,81	41,26	50,63
Silice et insol.....	1,92	5,82	17,10	1,10
Fe^2O^3, Al^2O^3.....	2,21	6,15	0,41	0,81
CaO.....	3,03	5,02	1,45	2,06
MgO.....	41,35	39,21	37,20	45,02
Total.....	100,17	99,43	99,14	99,95

Les giobertites les plus pures étaient celles du Tyrol et de Silésie. La giobertite de Hall, d'aspect lamellaire, est fortement colorée par de l'oxyde de fer, alors que la giobertite serbe est très siliceuse.

1° Analyse thermique pondérale.

Le tableau suivant contient les résultats des analyses pondérales : décarbonatation et recarbonatation, effectuées en atmosphère de CO^2 :

*** Giobertite de Silésie.**

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
20°	173,5		
100°	173	800°	83
200°	172	700°	83
400°	171	650°	83
460°	170	550°	83,5
500°	167	300°	84
540°	161		
560°	154		
600°	127		
620°	110		
640°	94		
700°	88		
740°	84		
760°	83		
800°	83		
910°	83		

Giobertite de Serbie.

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
100°	220	900°	121,5
150°	219	800°	121,5
250°	218	750°	122
420°	215	600°	122
510°	212	500°	122
560°	190,5	400°	122
585°	164	250°	122,5
610°	129	150°	122,5
640°	125	110°	122,5
700°	124	100°	123
800°	123	80°	124
900°	121,5		
950°	—		

Giobertite de Hall.

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
120°	276		
230°	276	900°	162
350°	275	750°	162
440°	273,5	550°	162
490°	270	300°	162,5
550°	259		
590°	244		
630°	218		
660°	181		
680°	165		
720°	164		
800°	163		
890°	163		
950°	162		

Giobertite du Tyrol.

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
150°	667		
260°	667	950°	324,5
330°	666,5	900°	324,5
370°	665,5	850°	334,5
410°	665,5	800°	335
450°	664,5	700°	—
500°	660	550°	—
530°	649,5	330°	335,5
560°	632,5	150°	336
580°	614,5		
600°	577,5		
630°	494,5		
660°	384,5		
675°	357		
700°	354,5		
790°	349,5		
850°	341,5		
900°	324,5		
950°	324,5		

La figure 24 reproduit les courbes d'analyse thermique des giobertites de Silésie (**a**) et du Tyrol (**b**), desquelles on peut tirer les conclusions suivantes :

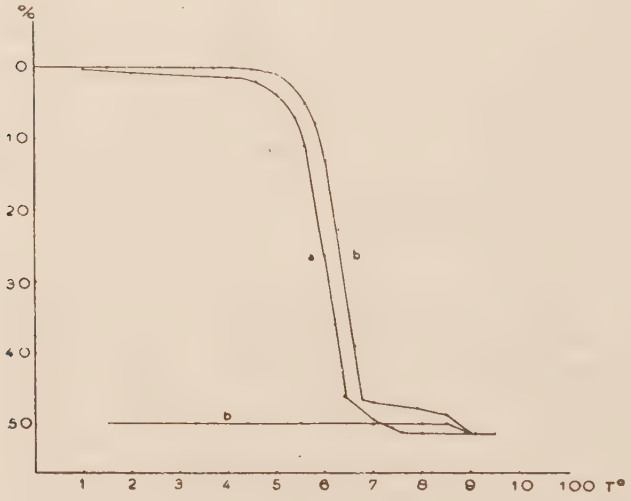


Fig. 24.

1° Pour aucun de ces échantillons, la dissociation thermique à pression atmosphérique ordinaire **n'est réversible** : les pertes de poids sont progressives à partir de 500° et semblent obéir à une loi exponentielle de la température, comme si la composition de la phase gazeuse n'intervenait pas. La réaction atteint son maximum vers 650°.

2° La recarbonatation est impossible aux températures élevées, ce qui confirme l'irréversibilité du phénomène de dissociation des giobertites, qui se différencient ainsi nettement des calcites.

3° L'échantillon du Tyrol, contenant un faible pourcentage de CO^3Ca, subit une décarbonatation en deux échelons dont un seul, celui qui correspond à la décomposition du CO^3Ca, est réversible.

4° Les résidus de décomposition représentent respectivement 47,9 %, 56,4 % et 58,7 % pour les giobertites de **Silésie,** de **Serbie** et de **Hall**, ce qui correspond sensiblement à l'analyse chimique.

La giobertite du Tyrol donne deux paliers, correspondant

respectivement à la décarbonatation du CO^3Mg et à celle du CO^3Ca :

1° Perte de poids 46,6 % (650°), soit 89,7 % de CO^3Mg ;
2° Perte de poids 2,5 % (900°), soit 5,8 % de CO^3Ca.

Ces résultats sont conformes aux analyses chimiques.

5° La dissociation des magnésites compactes (**Silésie** et **Serbie**) s'opère, toutes choses égales d'ailleurs (notamment dans les conditions de chauffe du four), à des températures légèrement plus faibles que celles des giobertites spathiques. L'écart atteint 20° environ. Ceci doit être attribué à la finesse particulière de leurs grains.

2° Examen micrographique.

La magnésite de **Silésie** se présente au microscope sous forme d'une poudre microcristalline à éléments très biréfringents, caractéristique d'une magnésite terreuse (fig. 25).

Après décarbonatation la poudre est devenue isotrope, sans autre changement net d'aspect physique.

La décomposition de la giobertite grenue du **Tyrol** est représentée par les microphotos **a, b** et **c** (fig. 26), reproduisant cet échantillon entre polariseurs croisés et parallèles, avant et après décarbonatation. Pour ce produit, la décomposition thermique provoque une recristallisation analogue à celle qui a été observée dans le cas de la calcite : destruction des édifices macrocristallins initiaux, avec formation d'amas agglomérés de cristaux beaucoup plus ténus, totalement isotropes.

3° Examen radiographique.

Analysée par la méthode Debye-Scherrer, ces mêmes échantillons donnent des diagrammes appelant les remarques suivantes :

a) La **giobertite du Tyrol** présente un spectre tacheté, caractéristique d'une substance à gros cristaux. Le même produit décarbonaté donne, par contre, un diagramme de magnésie aux raies très floues, dont la largeur permet d'évaluer à 0,01 μ la dimension moyenne des cristallites (fig. 27).

b) La **giobertite de Silésie** donne un spectre flou, trahissant le caractère microcristallin de sa texture (fig. 28).

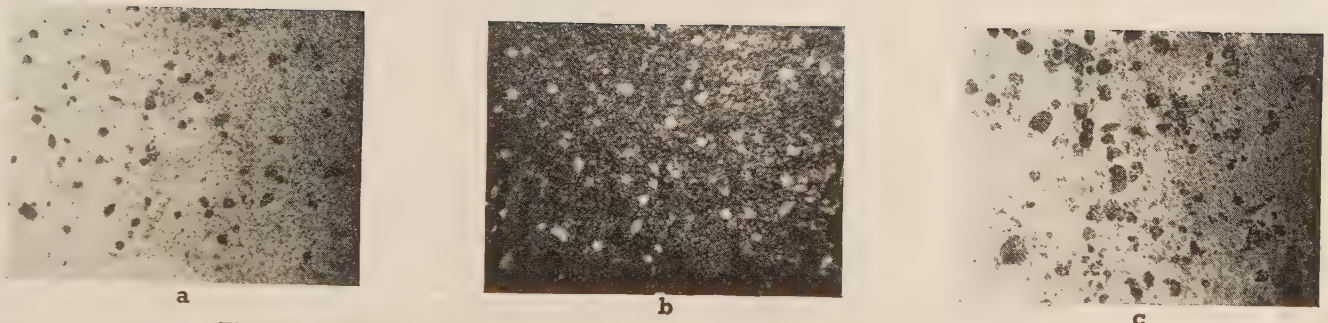


Fig. 25. — Giobertite de Silésie : (**a**) (**b**) entre nicols ‖ et + ; (**c**) produit décarbonaté.

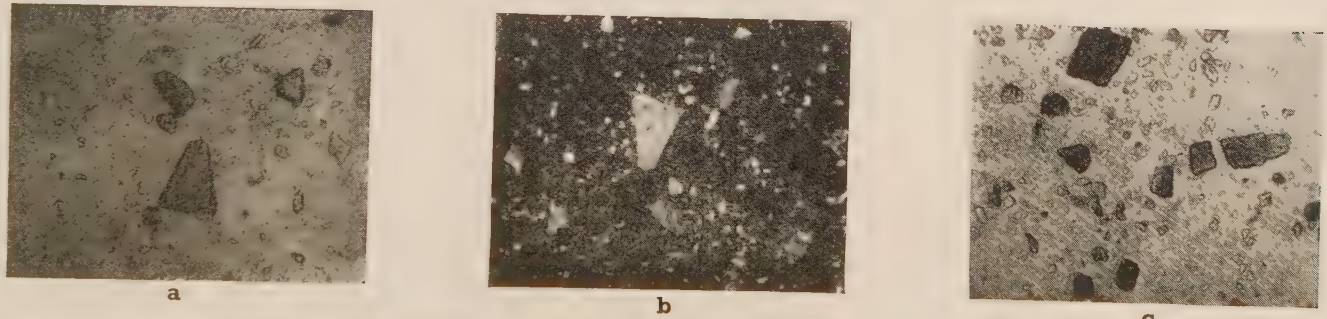
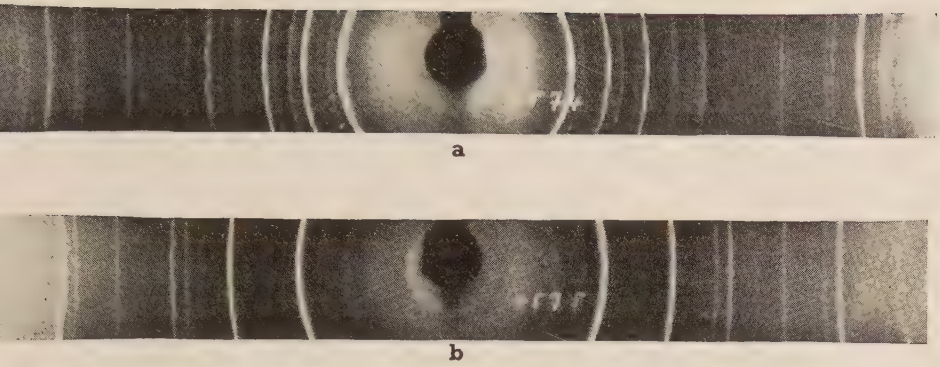


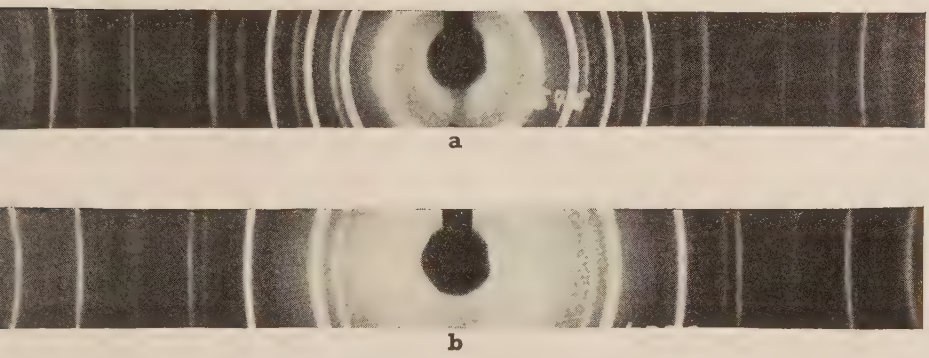
Fig. 26. — Giobertite du Tyrol : (**a**) (**b**) entre nicols ‖ et + ; (**c**) produit décarbonaté.



a

b

Fig. 27. — Giobertite du Tyrol avant et après décarbonatation.



a

b

Fig. 28. — Giobertite de Silésie avant et après décarbonatation.

Décarbonatée, cette poudre conduit à un diagramme de magnésie sensiblement analogue à celui obtenu avec l'échantillon précédent.

Il semble, d'après ces observations, que la texture de la magnésie obtenue par décarbonatation de la giobertite dépende peu de l'origine et de la texture de l'échantillon initial. Marmoréenne ou terreuse, macro ou microcristalline, la giobertite naturelle conduit, par décomposition thermique, à des microcristaux de magnésie d'une dimension de l'ordre de 10 μ.

Il est permis de penser que la décarbonatation s'accompagne d'un processus de recristallisation qui est seulement fonction de la température et de la pression.

4° Analyse thermique différentielle.

La figure 29 reproduit les diagrammes d'analyse thermique différentielle des diverses giobertites examinées.

On observe sur ces diagrammes un seul crochet endothermique placé entre 600 et 700°, et l'amorce d'une deuxième déviation pour les échantillons riches en carbonate de chaux.

On remarquera que les crochets obtenus sont moins nets qu'avec la calcite, ce qui peut être attribué au caractère irréversible de la dissociation thermique de la giobertite.

Pour les échantillons riches en calcium, on observe une dissociation indépendante du CO^3Ca, ce qui prouve que, dans ces produits, ces deux carbonates sont juxtaposés et non à l'état syncristallisé.

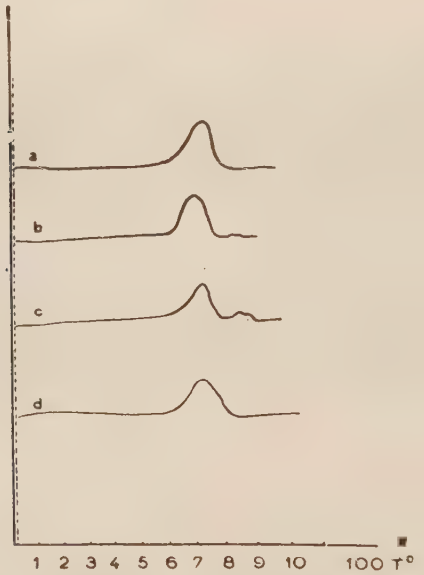


Fig. 29. — Analyse thermique différentielle des giobertites de Silésie (**a**); du Tirol (**b**); de Hall (**c**) et de Serbie (**d**).

Conclusions.

Contrairement aux observations faites sur la calcite, la dissociation thermique de la giobertite s'opère irréversiblement à la pression atmosphérique. La décomposition a lieu vers 600° et n'est pas sensiblement influencée par l'atmosphère gazeuse du four.

Des échantillons de provenance et de texture diverses ont conduit aux mêmes observations. On peut donc émettre un sérieux doute sur la valeur des mesures de tension de dissociation effectuées par un grand nombre d'auteurs, ces mesures n'ayant de sens, au point de vue thermodynamique, que si la réaction inverse est possible. Que dire de la remarque de Centnerszwer (36), déclarant qu'à la température de l'équilibre la recarbonatation s'effectuerait avec une vitesse beaucoup plus faible que la décarbonatation !

L'examen micrographique et radiographique des produits de décomposition suggère que la formation de la magnésie s'opère par suite d'une recristallisation, conduisant à des microcristaux d'une dimension moyenne de l'ordre de 0,01 μ.

La recarbonatation de la magnésie formée n'a jamais pu être observée, même à l'état de trace. La passivité de la magnésie à l'égard du gaz carbonique doit être attribuée à l'existence d'un équilibre métastable entre MgO et CO^2, dans un grand intervalle de température et de pression. Ce n'est d'ailleurs que par une telle hypothèse que l'on peut expliquer la présence dans la nature d'une variété de magnésie cristalline, le périclase, particulièrement stable vis-à-vis des agents atmosphériques.

B. — DISSOCIATION DU CARBONATE DE MAGNÉSIUM ARTIFICIEL

La dissociation thermique du carbonate de magnésium artificiel a fait l'objet de nombreuses études, dont les conclusions sont des plus contradictoires.

O. Brill (7) obtient un carbonate de formule sensiblement correspondante à CO^2, MgO, en chauffant un hydrocarbonate obtenu par voie aqueuse dans un courant de CO^2 à 150-200°. Les courbes de dissociation thermique obtenues sur ce produit lui font admettre l'existence de 7 carbonates basiques, plus ou moins complexes, dont les échelons de décomposition se placent entre 265 et 510°.

Mark et Simck (33) obtiennent, par des mesures de tensions de dissociation, une température d'inversion unique de 402°.

L'analyse thermique d'un composé chimique semblable a fourni à Hedvall (8) la température de dissociation de 546° sous une atmosphère.

Les travaux les plus abondants sur ce problème sont dus à Centnerszwer (38). Cet auteur, par des mesures de vitesses

de décomposition, est conduit à admettre l'existence de trois échelons de dissociation :

$$2CO^3Mg \rightleftarrows MgO, CO^3Mg + CO^2 \quad T^o : 373^o$$
$$2MgO, CO^3Mg \rightleftarrows 3MgO, CO^3Mg + CO^2 \quad T^o : 442^o$$
$$3MgO, CO^3Mg \rightleftarrows 4MgO + CO^2 \quad T^o : 469^o$$

Il s'agirait de réactions d'équilibre atteignant une tension de 1 atmosphère aux températures indiquées. Il est permis de douter sérieusement de la valeur de ces hypothèses, l'auteur affirmant dans ses conclusions que les réactions inverses n'ont jamais pu être observées, même à moins de 200°.

Manchot et Lorenz (35), ayant repris les mesures de tension de dissociation, concluent à l'impossibilité d'atteindre un équilibre dans la dissociation par suite de la lenteur considérable de la réaction inverse. Ils trouvent là l'explication de la divergence extraordinaire des résultats publiés à ce sujet, et rejettent l'hypothèse des composés intermédiaires.

Bäckström (38) trouve par contre, par des mesures de tension de dissociation, une température d'inversion voisine de 400°.

L'examen de tous ces travaux, dont les conclusions très divergentes ont déjà engendré de nombreuses controverses (22) (39), laisse supposer que le carbonate de magnésium chimique ayant servi aux diverses mesures n'a pas eu une composition et une texture identiques. Il est, en effet, impossible d'expliquer de tels écarts, alors que les méthodes d'investigation utilisées — analyse thermique, mesures de tensions de dissociation, par exemple — ont abouti dans d'autres cas à des résultats très concordants.

Il semble, en effet, que beaucoup d'auteurs aient adopté la technique préparatoire de Brill, sans se soucier de savoir si le corps obtenu était une espèce cristallographiquement définie.

C'est pour cette raison que nous avons mis au point une méthode de préparation d'un carbonate de magnésium chimique facilement reproductible. Et, au lieu d'opérer l'analyse thermique sur un composé préalablement déshydraté, nous avons préféré suivre à la balance de compensation l'évolution de l'hydrocarbonate de magnésium obtenu, lorsqu'il est chauffé dans un courant de CO^2. Nous avons ainsi voulu suivre à la fois la formation du carbonate de magnésium chimique anhydre et sa décomposition thermique.

Préparation d'un carbonate de magnésium chimique.

La précipitation directe du carbonate de magnésium par action d'un carbonate alcalin sur un sel de magnésium conduit, contrairement à ce que l'on observe dans le cas du carbonate de calcium, à un hydrocarbonate basique dont la composition varie suivant les conditions de précipitation.

Aussi avons-nous été conduit à opérer la carbonatation directe de l'hydrate de magnésium par voie aqueuse.

1° Une solution de nitrate de magnésium pur est traitée par un excès d'ammoniaque. On précipite ainsi un hydrate de magnésium semi-colloïdal, que l'on peut isoler soit par dialyse, soit par filtration lente. Le produit présente un aspect crypto-cristallin et donne aux rayons X le spectre de la brucite, avec des raies très larges (fig. 30).

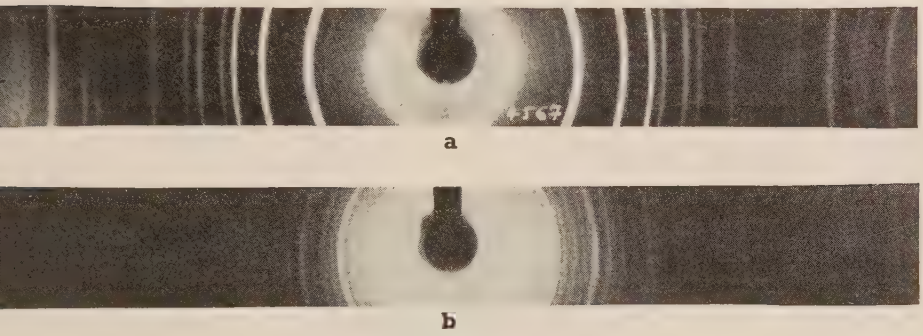


Fig. 30. — Brucite chimique (**a**).
Carbonate de magnésium chimique (**b**).

2° Une suspension aqueuse de cet hydrate est traitée par un courant de CO^2, jusqu'à réaction acide à la phénolphtaléine. La brucite semi-colloïdale passe ainsi à l'état de carbonate de magnésium neutre hydraté. L'examen micrographique du suspensoïde obtenu révèle un produit aciculaire, monoclinique, s'identifiant facilement avec le trihydrate : CO^3Mg, $3\,H^2O$, décrit par Mentzel (40).

3° Filtré et séché à la lampe infra-rouge à une température inférieure à 100°, ce produit conduit à une poudre blanche très légère dont voici la composition :

MgO.....	43,43 %
CO^2	36,61 —
H^2O.....	19,96 —

ce qui donne la composition minéralogique :

$$1{,}072\ MgO,\quad 0{,}832\ CO^2,\quad 1{,}109\ H^2O,$$

correspondant assez sensiblement à :

$$5MgO,\quad 4CO^2,\quad 5H^2O.$$

Le diagramme Debye-Scherrer de ce produit (fig. 30) s'identifie avec celui donné par Mentzel pour le monohydrate basique :

$$4\ [MgCO^3, H^2O],\ Mg\ (OH)^2.$$

Au microscope, ce produit se présente en baguette (fig. 31), analogues à celles du trihydrate, dont il peut résulter par pseudomorphose, ainsi que le suppose Mentzel (41).

Nous remarquerons que le seul séchage du carbonate neutre de magnésie provoque un départ de CO^2 :

$$5\ [CO^3Mg, 3H^2O] \longrightarrow [4CO^3Mg, H^2O],\ Mg\ (OH)^2 + CO^2 + 10H^2O,$$

et donne un carbonate basique hydraté.

C'est ce dernier produit que nous avons soumis à l'analyse thermique, en atmosphère de CO^2.

Fig. 31.

1. Analyse thermique pondérale.

Voici les pertes de poids enregistrées sur 0,156 g de carbonate de magnésie :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids	T°	Poids
110°	0,1560		
180°	0,1535	600°	0,073
200°	0,154	500°	0,073
220°,5	0,152	450°	0,073
250°	0,150	340°	0,073
270°	0,146	220°	0,073
290°	0,140	150°	0,073
305°	0,138		
350°	0,136		
380°	0,134		
400°	0,133		
420°	0,130		
440°	0,1235		
460°	0,106		
480°	0,0965		
500°	0,084		
520°	0,0825		
540°	0,075		
560°	0,073		
600°	0,073		

Ces résultats sont portés sur la figure 32. On voit que la dissociation s'opère en trois échelons, dont le premier surtout est extrêmement net.

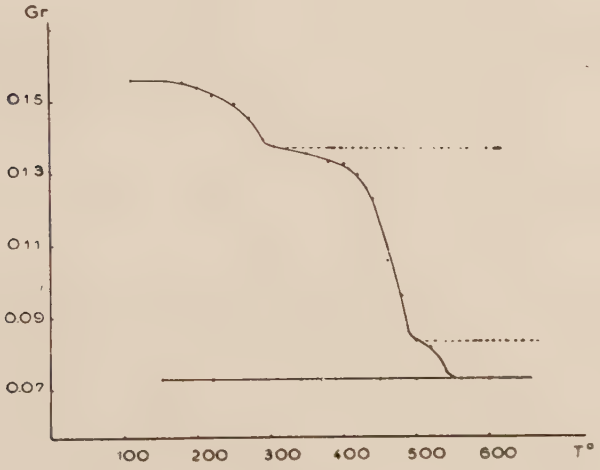


Fig. 32.

Ce premier départ, vers 260°, correspond à une perte de 12,3 % du produit initial. Nous avons reconstitué séparément ce produit en chauffant à 300°, pendant 1 h, dans un courant

de CO^2, 0,291 g de carbonate initial. Nous avons obtenu : 0,253 g d'un produit dont voici la composition :

MgO	50,07
CO^2	34,81
H^2O	15,12

ce qui donne la formule minéralogique :

$$1{,}24\ MgO,\quad 0{,}793\ CO^2,\quad 0{,}84\ H^2O,$$

soit très approximativement :

$$5MgO,\quad 3CO^2,\quad 3H^2O.$$

Ainsi, ce produit contient encore une forte proportion d'eau. Le chauffage dans un courant de CO^2 à 200° ne nous a donc pas donné, ainsi que le décrit O. Brill, un carbonate neutre de magnésie.

Le premier échelon de dissociation peut finalement s'écrire :

$$5MgO,\ 4CO^2,\ 5H^2O \longrightarrow 5MgO,\ 3CO^2,\ 3H^2O + CO^2 + 2H^2O$$

Le produit obtenu présente au microscope la texture du produit inital, doué cependant d'une anisotropie plus faible. Le diagramme Debye-Scherrer est identique à celui qu'a obtenu Mentzel sur le monohydrate desséché à 300°.

Le deuxième échelon de dissociation est très brusque et se place assez exactement aux environs de 400°, température de dissociation de la brucite :

$$Mg\ (OH)^2 \longrightarrow MgO + H^2O.$$

Il correspond sensiblement à une perte de poids de 44,8 % du produit initial, ce qui nous conduit à une composition voisine de :

$$5MgO,\ 1{,}5\ CO^2.$$

Ainsi pouvons-nous traduire ce deuxième échelon par l'équation :

$$5MgO,\ 3CO^2,\ 3H^2O \longrightarrow 5MgO,\ 1{,}5\ CO^2 + 1{,}5\ CO^2 + 3H^2O.$$

Le départ simultané de vapeur d'eau et de CO^2 n'a rien de surprenant, la vapeur d'eau exerçant une action hydrolysante aiguë sur le carbonate de magnésie en formation.

Comme le premier départ, celui-ci présente un caractère d'irréversibilité.

Le dernier échelon de dissociation peut correspondre, vers 550°, à la dissociation de la magnésite naturelle :

$$CO^3\ Mg \longrightarrow MgO + CO^2.$$

Le produit finalement obtenu s'identifie, par rayons X, avec la magnésie obtenue à partir des giobertites naturelles. Comme dans ces derniers cas, elle se présente au microscope sous forme d'amas agglomérés affectant la forme des cristaux initiaux de l'hydrocarbonate neutre de magnésie, sans qu'il s'agisse cependant d'une véritable pseudomorphose.

La recarbonatation de la magnésie obtenue dans ces conditions n'a jamais pu être observée.

2. Analyse thermique différentielle.

La figure 33 reproduit la courbe d'analyse thermique différentielle du carbonate de magnésium chimique précédemment décrit (**b**).

On voit que cette courbe présente trois crochets endothermiques se plaçant respectivement vers 300°, 450° et 550°, confirmant ainsi les résultats obtenus par l'analyse pondérale.

Le diagramme de la brucite (**a**), porté sur la même figure, montre l'identité entre la dissociation de ce produit et le deuxième échelon de décomposition du carbonate chimique.

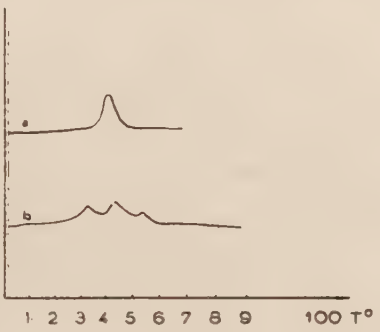


Fig. 33.

Conclusions.

Contrairement au carbonate de chaux, qui peut très facilement être obtenu par voie aqueuse à l'état anhydre et neutre, le carbonate de magnésium chimique recueilli par double décomposition entre les ions CO^{3--} et Mg^{++}, correspond à un hydrocarbonate stable en suspension aqueuse froide.

Le séchage de ce produit conduit à un hydrocarbonate basique de formule :

$$5MgO^2,\ 4CO^2,\ 5H^2O.$$

L'analyse thermique de ce composé, en atmosphère de CO^2, donne lieu à trois échelons de dissociation, placés respectivement vers 250° à 300°, 400° à 450° et 550°.

Le deuxième départ, correspondant à la dissociation de

l'hydrate de magnésium, conduit seul à un produit anhydre.

La présence dans la phase gazeuse de vapeur d'eau, issue de la décomposition de ce produit, provoque une hydrolyse abondante à tous les échelons du carbonate de magnésie, en sorte qu'il est impossible d'éviter des départs importants de CO^2.

Aucun de ces échelons n'est renversable. La recarbonatation de la magnésie finalement recueillie n'a pas pu être observée dans les conditions de l'expérience.

Seul le dernier échelon de décomposition correspond à la dissociation d'un carbonate de magnésium anhydre et peut être comparé aux dissociations des giobertites naturelles. Par rapport à ce produit, on doit noter que sa décomposition s'effectue à température plus basse, ce que l'on peut attribuer, vu le caractère irréversible de la réaction, à la ténuité particulière des cristaux, et peut-être aussi à la présence de traces de vapeur d'eau.

C. — ACTION DE LA VAPEUR D'EAU SUR LA DISSOCIATION DU CARBONATE DE MAGNÉSIUM

La décomposition thermique du carbonate de magnésium est fortement influencée par la présence de vapeur d'eau dans la phase gazeuse.

L'étude expérimentale a été réalisée sur le produit naturel et sur le carbonate chimique, en utilisant le dispositif d'analyse thermique en phase vapeur d'eau, décrit plus haut.

1. Décomposition de la giobertite naturelle.

Le chauffage de la giobertite du Tyrol, dans une atmosphère à 100 % de vapeur d'eau, a donné les résultats suivants :

T°	Poids
150°	0,2580
200°	0,266
290°	0,271
330°	0,264
390°	0,250
420°	0,240
440°	0,219
475°	0,178
530°	0,141
560°	0,134
570°	0,132
600°	0,131
750°	0,131

L'allure de la courbe (a) (fig. 34) montre aux faibles températures une faible augmentation de poids, due vraisemblablement à la formation d'un hydrate du carbonate de magnésie, stable dans ces conditions. Il ne s'agit cependant que d'une prise de poids très faible (5 % environ) atteignant son maximum vers 300°.

Au delà de cette température, on assiste à une dissociation progressive du carbonate, qui prend vive allure vers 450°, soit à une température en avance de près de 200° sur la décomposition en phase carbonique.

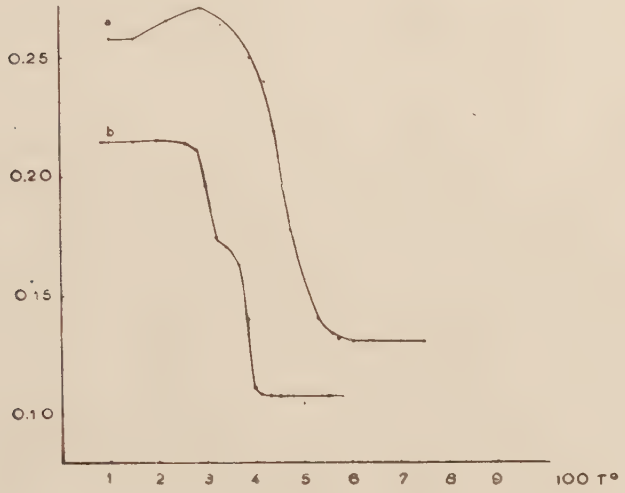


Fig. 34.

Ainsi la vapeur d'eau exerce une influence accélératrice considérable sur la dissociation de la giobertite, dans des conditions semblables à celles observées pour la calcite. La formation d'un hydrate intermédiaire est vraisemblable :

(1) $CO^3Mg + H^2O \longrightarrow Mg(OH)^2 + CO^2$
(2) $Mg(OH)^2 \longrightarrow MgO + H^2O$.

La brucite $Mg(OH)^2$ étant instable au delà de 400°, sa décomposition a lieu instantanément et la vapeur d'eau joue un rôle catalytique apparent.

2. Dissociation du carbonate chimique.

Analysé dans les mêmes conditions que la giobertite, le carbonate de magnésium chimique préparé suivant les indi-

cations du chapitre précédent a présenté les pertes de poids suivantes :

T°	Poids
150°	0,2145
200°	0,2155
240°	0,2155
260°	0,2140
280°	0,2115
300°	0,1965
320°	0,1745
340°	0,1705
365°	0,1635
385°	0,1405
400°	0,1115
410°	0,1085
430°	0,1080
450°	0,1080
550°	0,1080

La courbe d'analyse thermique (fig. 34 **b**) montre que, contrairement au carbonate naturel, le carbonate artificiel subit une dissociation en deux échelons assez nets.

Cette dissociation ayant lieu à température très faible (250° à 300°), nous avons pensé que l'hydrate intermédiaire suggéré dans les expériences précédentes pourrait ici se manifester. La magnésie hydratée ne se dissocie, en effet, d'une manière sensible qu'au delà de 350°, lorsqu'elle est chauffée dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau.

Nous avons réussi, dans un essai séparé, à isoler une partie du produit obtenu après le premier échelon de dissociation. L'analyse par la méthode Debye-Scherrer nous a permis de déceler la brucite dans ce produit.

Cette observation, très importante, étaie d'une manière satisfaisante notre hypothèse, suivant laquelle l'influence de la vapeur d'eau sur la dissociation des carbonates naturels de calcium et de magnésium s'exerce par la formation intermédiaire des hydrates correspondants, instables dans les conditions d'études.

***

IV. — DISSOCIATION THERMIQUE DE LA SIDÉROSE

La **sidérose** se présente généralement en beaux cristaux rhomboédriques, plus ou moins colorés en brun jaunâtre par de la limonite. A l'état de grande pureté, elle est presque incolore.

La dissociation thermique de la sidérose n'a fait l'objet que d'un petit nombre de travaux.

On sait depuis Moissan (45) que sa décomposition sous l'action de la chaleur laisse un résidu de **magnétite,** et cette réaction a servi pendant longtemps pour la préparation de ce composé.

Il faut cependant attendre les travaux récents de Hendricks et de ses collaborateurs (48) pour recueillir des renseignements sur le processus de sa dissociation. Par les procédés de l'analyse thermique différentielle, ces auteurs montrent que la dissociation engendre deux réactions successives : l'une, endothermique, présentant un maximum vers 540°; l'autre, exothermique, avec un maximum à 590°. Ces deux réactions seraient caractéristiques de la sidérose, au point de vue de son spectre thermique : cependant, le processus exact de la décomposition de l'édifice sidéritique ne semble pas avoir préoccupé ces auteurs.

Comme la giobertite, la sidérose présente une stabilité remarquable vis-à-vis des agents chimiques; l'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que lentement à chaud.

Le carbonate ferreux anhydre n'a jamais pu être isolé par voie aqueuse. On a rencontré ici les mêmes difficultés que pour le carbonate de magnésium, avec cette complication que la grande oxydabilité de l'hydrocarbonate ferreux le rend instable au contact de l'air.

Échantillons. Analyse chimique.

Nous avons eu à notre disposition des échantillons de provenances très diverses. L'analyse chimique des sidéroses ne présente aucune difficulté particulière : mise en solution du produit pulvérisé dans l'acide chlorhydrique bouillant ou l'acide sulfurique; insolubilisation de la silice; enfin dosage du fer et de l'alumine, du calcium et du magnésium, suivant les méthodes classiques d'analyse des calcaires.

Voici les résultats obtenus pour nos divers échantillons :

	Sidérose d'Oms	Sidérose de Bilbao	Sidérose de Baïgorry	Sidérose de Salsigne
SiO^2	2,12	0,25	1,21	0,17
Al^2O^3	0,19	traces	0,12	0,05
Fe^2O^3	61,82	68,25	56,72	56,51
CaO	0,75	traces	0,09	0,07
MgO	1,84	4,52	6,17	5,32
Ca				0,23

On voit que ces échantillons contiennent des proportions variables de magnésie, mais des traces seulement de chaux ; ceci est conforme à l'existence de cristaux mixtes CO^3 (Fe, Mg), entre les carbonates de fer et magnésium seulement.

La **sidérose d'Oms** est la plus pure. En effet, l'échantillon de Bilbao contient un excès d'oxyde de fer (sous forme de limonite) par rapport au carbonate ferreux, et ne peut être considéré comme un bon échantillon-type de sidérose. La sidérose de Baïgorry, d'autre part, renferme plus de magnésie que celle d'Oms. La sidérose de Salsigne est un échantillon assez impur, trié à la pince dans un minerai pyrito-cuivreux, dont elle constituait la gangue.

Nous avons choisi l'échantillon d'Oms pour nos essais. Les résultats obtenus ont été confirmés en faisant, sur les autres échantillons, la série des analyses thermiques différentielles.

ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE

1° Décarbonatation à l'air.

Chauffée dans le dispositif de la balance de compensation, la sidérose d'Oms a accusé les pertes de poids suivantes :

T°	Poids (grammes)	Pertes poids en %
150°	1,048	0
300°	1,046	0,2
400°	1,035	1,2
450°	0,994	5,2
500°	0,861	17,8
560°	0,693	33,8
600°	0,694	33,7
660°	0,695	33,6
730°	0,691	34,0
790°	0,687	34,4
880°	0,687	34,4
920°	0,687	34,4

Ainsi qu'il apparaît sur la courbe (fig. 35, a), la dissociation a lieu vers 480° et est pratiquement achevée à 600°.

La perte de poids globale représente 34,44 % du poids initial. Or, si nous écrivons les différentes réactions de décomposition possibles, on trouve les pertes de poids théoriques suivantes :

(1) $CO^3Fe \longrightarrow FeO + CO^2$ ..... 37,97 %
(2) $2CO^3Fe \longrightarrow Fe^2O^3 + CO^2 + CO$ ..... 31,08 —
(3) $3CO^3Fe \longrightarrow Fe^3O^4 + 2CO^2 + CO$ ..... 34,27 —

Il semble donc que la réaction de décomposition soit celle représentée par le schéma (3), donnant lieu à la formation de magnétite Fe^3O^4.

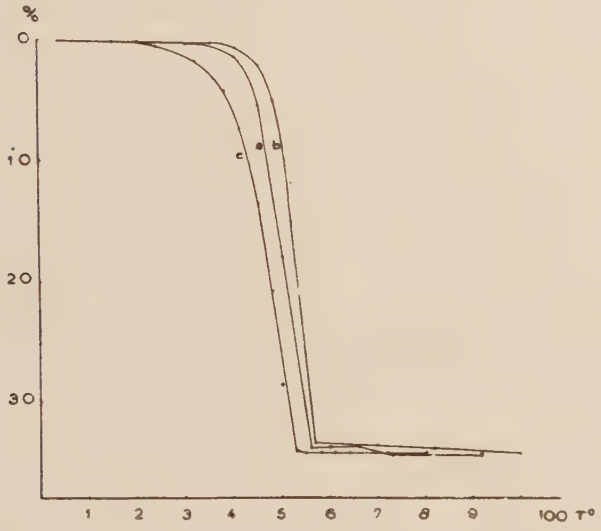


Fig. 35.

L'examen du résidu de dissociation permet d'ailleurs d'identifier facilement l'oxyde magnétique :

La poudre, d'aspect brun violacé, est fortement attirée par l'aimant ;

L'acide chlorhydrique concentré est sans action sur elle ; l'analyse chimique, après attaque par l'eau régale, donne bien composition Fe^3O^4 ;

L'examen micrographique révèle un produit parfaitement opaque ;

L'examen radiographique par la méthode des poudres donne le diagramme de la magnétite (fig. 36).

Fig. 36. — Diagramme Debye Scherrer de la magnétite.

Ainsi la sidérose se dissocie sous l'action de la chaleur suivant une réaction irréversible, en donnant de la magnétite, l'oxyde de fer le plus stable dans les conditions physiques de la décomposition.

2° Décarbonatation en atmosphère carbonique.

Les résultats suivants ont été obtenus pour la décarbonatation de la sidérose d'Oms en atmosphère de CO^2 :

T°	Poids (grammes)	Perte poids en %
200°	0,547	0
350°	0,547	0
400°	0,547	0,4
450°	0,537	1,9
480°	0,523	4,4
520°	0,467	14,4
570°	0,364	33,4
620°	0,364	33,4
700°	0,363	33,6
820°	0,362	33,8
890°	0,362	33,8
920°	0,360	34,1
950°	0,359	34,3
1 000°	0,359	34,3

Comme précédemment, la perte de poids globale correspond à la formation de magnétite, que l'on peut d'ailleurs facilement caractériser dans le résidu. Les résultats portés sur la figure 35 (**b**), montrent que la décomposition est légèrement entravée par la présence de CO^2. La différence entre les deux courbes de décarbonatation est cependant très faible.

3° Décomposition dans une atmosphère de vapeur d'eau.

Le four d'analyse thermique étant parcouru par un courant de vapeur d'eau d'environ 2 g/mn, on a pu enregistrer les

résultats suivants pour la décomposition de la sidérose d'Oms :

T°	Poids (grammes)	Pertes de poids en %
180°	0,694	0
240°	0,692	0,4
320°	0,683	1,6
380°	0,666	4,0
410°	0,644	7,2
450°	0,601	13,4
480°	0,551	20,6
500°	0,496	28,5
530°	0,458	34,0
550°	0,457	34,2
610°	0,457	34,2
800°	0,457	34,2

La courbe portée sur la figure 35, **c**) montre l'influence de la vapeur d'eau sur la dissociation, qui est avancée de près de 50°.

Cependant, le résidu de décomposition est identique à ceux des essais précédents.

L'analyse thermique pondérale montre ainsi que la sidérose subit, sous l'action de la chaleur, une dissociation schématisée par l'équation suivante :

$$3CO^3Fe \longrightarrow Fe^3O^4 + 2CO^2 + CO.$$

La réaction s'opère entre 500° et 600°, avec un maximum voisin de 550°.

En phase carbonique, la dissociation se produit approximativement comme dans l'air. La vapeur d'eau accélère la décomposition sans modifier le résultat final.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

Le diagramme d'analyse thermique différentielle est représenté sur la figure 37, **a**). Il comporte un important crochet endothermique, présentant son maximum vers 550°, suivi de très près d'un crochet exothermique plus faible. La première déviation comporte, dans sa branche ascendante, une singularité traduisant l'amorce d'une nouvelle réaction à effet thermique différent de la réaction principale.

Ce diagramme assez complexe peut être interprété de la manière suivante : vers 500°, nous notons le départ d'une violente réaction endothermique, pouvant correspondre à une première décomposition de l'édifice sidéritique :

(1) $CO^3Fe \longrightarrow FeO + CO^2 - 19{,}8$ kcal.

Cette réaction est immédiatement suivie d'une réaction secondaire, de nature exothermique, entre les produits de la décomposition primaire ; ce qui entraîne une inflexion sur la première branche du crochet endothermique principal. Or la seule réaction exothermique possible est la suivante :

(2) $3FeO + CO^2 \longrightarrow Fe^3O^4 + CO + 5{,}4$ kcal.

Elle développe un effet thermique nettement inférieur à celui de la réaction (1), et ne peut donc donner lieu à un crochet descendant qu'à la fin de cette dernière.

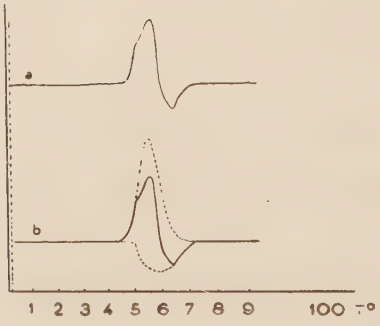


Fig. 37.

La figure 37 (**b**) donne un schéma explicatif du diagramme (**a**) : on voit en traits pointillés les deux réactions presque superposées, et en trait plein leur somme à chaque instant. Il est facile de reproduire ainsi un diagramme aussi complexe que celui de la sidérose.

Le processus exact de la dissociation de la sidérose est donc le suivant :

1° Dissociation proprement dite, avec formation d'oxyde ferreux et d'anhydride carbonique ;

2° Transformation du protoxyde en oxyde magnétique, aux dépens de l'oxygène du CO^2.

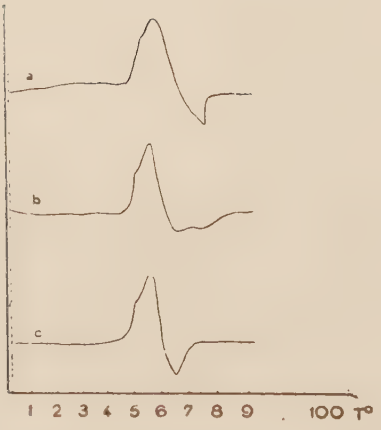


Fig. 38. — Analyse thermique des sidéroses de Baïgorry (**a**), de Bilbao (**b**) et de Salsigne (**c**).

Les deux réactions, très voisines, sont cependant distinctes et il est intéressant de souligner que, seule, l'analyse thermique différentielle présente une sensibilité suffisante pour les distinguer.

Analyses thermiques d'une série d'échantillons.

La figure 38 reproduit les enregistrements photographiques des analyses thermiques différentielles des échantillons de Baïgorry (**a**), de Bilbao (**b**) et de Salsigne (**c**).

On notera l'identité de ces diagrammes avec ceux donnés par la sidérose d'Oms. Les spectres présentent tous l'aspect du diagramme de la figure 37.

CONCLUSIONS

La décomposition thermique du carbonate ferreux naturel a lieu entre 480° et 600°, en deux réactions très voisines et partiellement superposées :

1° Décarbonatation proprement dite, avec formation d'oxyde ferreux et d'anhydride carbonique ;

2° Oxydation de l'oxyde ferreux en **magnétite,** l'oxyde de fer stable dans les conditions de la décomposition.

La vapeur d'eau accélère cette décomposition sans en modifier le déroulement.

Ainsi, contrairement aux carbonates de calcium et de magnésium, la dissociation de la sidérose en atmosphère de CO^2 donne lieu à un ensemble de réactions **chimiquement irréversibles.**

* * *

DEUXIÈME PARTIE

DISSOCIATION THERMIQUE DES CARBONATES COMPLEXES DE CALCIUM, MAGNÉSIUM ET FER

INTRODUCTION

Après avoir étudié la dissociation thermique des carbonates de calcium, de magnésium et de fer, nous aborderons l'étude des diverses variétés et combinaisons naturelles entre ces trois constituants.

La plus abondante dans la nature est le carbonate double de Ca et de Mg, ou **dolomite**, de formule générale :

(1) $CO^3Ca, CO^3Mg.$

C'est une combinaison définie entre les deux carbonates, ne donnant pas de cristaux mixtes avec l'un de ses constituants.

A notre connaissance, il n'existe aucune combinaison entre les carbonates de Ca et de Fe.

Les carbonates de Mg et de Fe donnent entre eux une série de cristaux mixtes, les breunérites, répondant à la formule minéralogique :

(2) $CO^3 (Mg, Fe),$

mais on ne signale aucun composé défini.

La combinaison des trois carbonates entre eux se rencontre dans les **ankérites,** dont la composition minéralogique répond à la formule :

(3) $CO^3Ca, CO^3 (Mg, Fe).$

On peut les considérer comme des cristaux mixtes entre la dolomite CO^3Ca, CO^3Mg et la ferrodolomite hypothétique CO^3Ca, CO^3Fe (42). Il s'agirait, en conséquence, de cristaux mixtes entre deux composés définis.

Comme les carbonates simples correspondants, ces trois

séries cristallisent dans le système rhomboédrique. Cependant, les breunérites mises à part, la symétrie de ces complexes est plus réduite.

Alors que, dans les breunérites, on assiste à une simple substitution des atomes de magnésium par des atomes de fer, les ankérites, dont la dolomite constitue un cas extrême, font apparaître un motif cristallin nouveau du fait de l'introduction, en proportion équimoléculaire, des ions calcium non substituables par le magnésium ou le fer. Ceci entraîne une symétrie réduite dans ces composés.

La deuxième partie de notre étude se subdivisera en trois chapitres :

1° Dissociation thermique de la dolomite ;

2° Dissociation thermique des breunérites ;

3° Dissociation thermique des ankérites.

I. — DISSOCIATION THERMIQUE DE LA DOLOMITE

GÉNÉRALITÉS

La **dolomite,** reconnue depuis Retgers (1) comme un composé défini, à proportion équimoléculaire, entre les carbonates de calcium et de magnésium, appartient comme ceux-ci au système rhomboédrique (3), (4). Elle présente cependant une symétrie tétartoédrique seulement, ainsi que le font apparaître les figures de corrosion.

La stabilité de la dolomite vis-à-vis des agents chimiques est intermédiaire entre celles de la calcite et de la giobertite : l'acide chlorhydrique concentré l'attaque à froid, tandis que l'acide étendu est sans action sur elle. C'est là un critère précieux pour sa diagnose.

Sa décomposition sous l'action de la chaleur a fait l'objet de quelques études.

Par des mesures de pertes au feu, Grünberg (2) détermine que la température de sa dissociation en atmosphère carbonique se situe entre 700° et 770°.

On doit à Mitchell (34) un important travail sur la décomposition de la dolomite ; par des mesures de tension de dis-

sociation, cet auteur fixe la température de sa décomposition sous une atmosphère de CO^2 à 832°. La courbe des tensions de dissociation serait caractéristique de la dolomite et se placerait entre celles de la giobertite et de la calcite. Le résidu de la décomposition serait constitué d'une phase unique CaO, MgO, seule hypothèse compatible évidemment avec l'existence d'un équilibre monovariant.

Par le dispositif d'analyse thermique dynamique, Longchambon (10) observe pour la dolomite une courbe de décarbonatation entre 650° et 700°.

Plus récemment Mlle Fagueret (43) détermine, grâce à l'analyse thermique différentielle, que la dolomite se dissocie en deux échelons distincts, comme s'il s'agissait d'un mélange physique des deux carbonates.

L'analyse thermique différentielle démentirait ainsi les conclusions que Mitchell a tirées des résultats de ses mesures de tension de dissociation. Il nous a paru intéressant de reprendre cette étude par les techniques de l'analyse thermique, doublées par les examens micrographiques et radicgraphiques des produits, aux divers stades de leurs transformations : décarbonatation et recarbonatation en atmosphère de CO^2.

L'influence de la vapeur d'eau sur la décomposition a été étudiée comme sur les carbonates de calcium et de magnésium.

Enfin, l'influence de certains fondants sur la dissociation de la dolomite a été particulièrement étudiée. Les anomalies observées dans ces cas jettent en effet une lumière nouvelle sur les phénomènes de dissociation de l'édifice dolomitique.

ÉCHANTILLONS. — ANALYSES CHIMIQUES

Nous avions, à notre disposition, des dolomites d'origine et de nature diverses.

Une dolomite de **Quillan**, prélevée dans la collection de M. Fouquet (32) du laboratoire de Minéralogie de Toulouse, se présente sous une forme saccharoïde, très pure. C'est une dolomite typiquement métamorphique.

La dolomite de **Baudéan** a été prélevée dans la carrière même. C'est un minerai compact, bleuté, d'aspect fissuré et veiné de calcite. Il s'agit également d'un échantillon métamorphique.

D'autre part, nous avons analysé deux sables dolomitiques, provenant de **Bédarieux,** et prélevés dans la collection générale du laboratoire de Minéralogie de Toulouse.

Voici la composition de ces échantillons :

	Dolomite de Quillan	Dolomite de Baudéan	Sables dolomitiques de Bédarieux	
			nº 1	nº 6
SiO^2 et résidu	0,8	0,5	0,48	0,41
Fe^2O^3. Al^2O^3	0,5	0,9	traces	0,03
CaO	32,7	31,95	30,36	30,54
MgO	20,8	20,0	21,60	21,45
Perte au feu	46,2	46,7	47,78	47,73

Rappelons la composition théorique du carbonate double CO^3Ca, CO^3Mg :

Perte au feu	47,9
CaO	30,4
MgO	21,7

On voit que les dolomites de Quillan et de Baudéan contiennent un léger excès de calcite, tandis que les sables dolomitiques de Bédarieux correspondent sensiblement à la composition théorique du carbonate double de calcium et de magnésium.

1º DÉCARBONATATION ET RECARBONATATION DE LA DOLOMITE

Cette étude a été en majeure partie effectuée sur l'échantillon de Quillan.

Analyse thermique pondérale.

Chauffée dans la nacelle de la balance de compensation en atmosphère de CO^2, la dolomite de Quillan a accusé, au cours de sa décarbonatation et de sa recarbonatation, les variations de poids données dans le tableau ci-après (p. 80).

Les deux courbes sont reportées sur la figure 39. La décarbonatation en atmosphère de CO^2 fait apparaître un seuil de décomposition vers 700º. La courbe comporte deux branches très nettement distinctes ; un premier départ, caractéristique d'une réaction irréversible, s'étale entre 700º et 880º. Son allure générale rappelle celle de la décomposition de la giobertite. Vers 890º, on observe une inflexion correspondant sensiblement à la demi-décarbonatation, puis on assiste à

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids (g)	T°	Poids (g)
150	0,4465		
200	0,4465	1 000	0,2350
300	0,4465	900	0,2350
390	0,4460	875	0,2605
470	0,4455	860	0,3210
600	0,4435	850	0,3315
645	0,4430	800	0,3320
670	0,4425	650	0,3340
710	0,4410	400	0,3345
745	0,4380		
780	0,4300		
810	0,4160		
830	0,4005		
850	0,3620		
870	0,3350		
885	0,3200		
910	0,2350		
1 000	0,2350		

une décarbonatation, réversible cette fois, tout à fait analogue à celle observée pour la calcite.

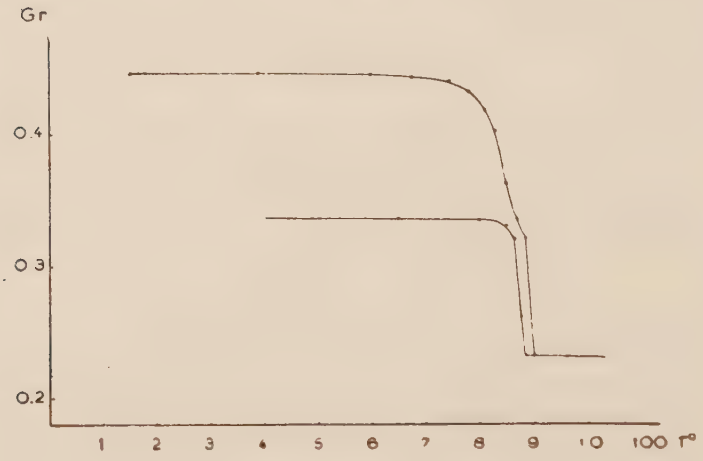


Fig. 39.

La recarbonatation s'effectue entre 900° et 850° et donne lieu à une prise de poids représentant 46,5 % de la perte initiale.

Ainsi la dolomite fait preuve vis-à-vis de la chaleur d'une stabilité plus grande que la giobertite, par rapport à laquelle

sa dissociation ne s'amorce qu'avec un retard d'une centaine de degrés.

La recarbonatation conduit à un produit qui semble être un mélange de magnésie et de carbonate de chaux.

Cet ensemble de réactions tout à fait irréversible, que l'on rencontre dans le comportement thermique de l'édifice dolomitique, jette un sérieux doute sur la valeur des hypothèses de Mitchell sur la monovariance d'un équilibre « théorique ».

La décarbonatation à l'air conduit aux résultats suivants :

T°	Poids (g)	Perte en %
200	0,206	0
350	0,206	0
550	0,206	0
610	0,205	0,5
670	0,2045	0,7
730	0,2035	1,2
760	0,197	4,5
800	0,169	18,0
870	0,124	40,0
890	0,110	46,5
900	0,110	46,5
950	0,110	46,5

La décomposition s'opère en un seul échelon, en apparence du moins. Seule, la deuxième réaction semble avoir été modifiée, ce qui confirme le caractère irréversible du premier échelon de dissociation (fig. 40 **b**).

La décarbonatation en atmosphère de vapeur d'eau a donné les résultats suivants :

T°	Poids (g)	Perte en %
105	0,300	0
190	0,304	— 1,3
240	0,307	— 2,3
280	0,304	— 1,3
330	0,303	— 1
380	0,294	2
420	0,290	3,3
470	0,288	4
500	0,288	4
520	0,287	4,3
540	0,284	5,3
560	0,274	8,6
590	0,262	12,6
620	0,235	21,6
650	0,182	36,0
690	0,160	46,6
750	0,159	47,0
900	0,159	47,0

La dissociation est fortement catalysée par la vapeur d'eau. La courbe obtenue est intermédiaire entre celles de la giobertite et de la calcite, chauffées dans les mêmes conditions (fig. 40, a).

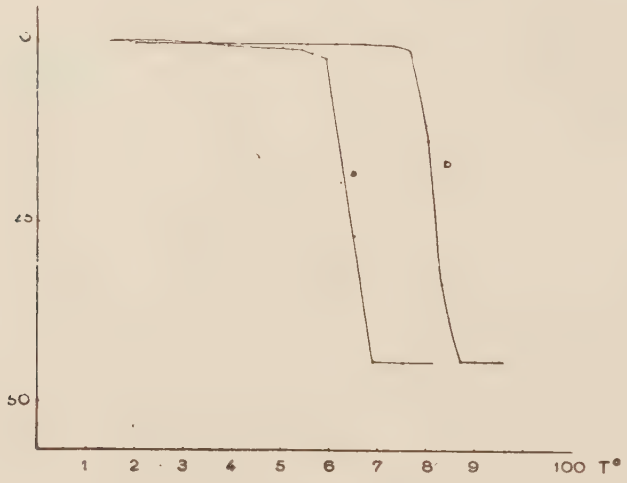


Fig. 40.

Analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle des dolomites de Quillan et de Baudéan et des sables dolomitiques de Bédarieux fournit les diagrammes de la figure 41.

On note, pour tous ces échantillons, deux crochets endothermiques ayant leurs maxima respectivement à 800° et 910°. Si le deuxième crochet correspond assez exactement au diagramme de la calcite, le premier départ a lieu avec un retard de près de 100° par rapport au diagramme de la giobertite.

La dolomite ne se dissocie pas comme un simple mélange des deux carbonates. La première décomposition présente un caractère assez violent, et correspond à l'équation globale irréversible :

(1) $CO^3Ca,\ CO^3Mg \longrightarrow CO^3Ca + MgO + CO^2$

présentant son maximum à 800°.

La deuxième décomposition, réversible cette fois, peut s'écrire :

(2) $CO^3Ca + (MgO) \rightleftarrows CaO + (MgO) + CO^2$.

C'est la réaction normale de dissociation de la calcite, qui n'est pas influencée par la magnésie, phase solide ne prenant aucune part à la dissociation et ne modifiant pas la variance de l'équilibre.

Contrairement aux hypothèses de Mitchell, nous notons un ensemble de réactions présentant un caractère « irrenversable » et ne donnant pas lieu à un équilibre caractéristique.

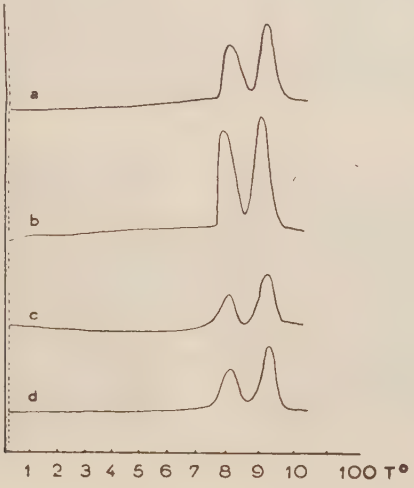


Fig. 41.

Examens microscopiques et radiographiques.

La dolomite se présente au microscope sous forme de beaux cristaux rhombcédriques très anisotropes (fig. 42, **a** et **b**). Décarbonatée, elle forme des agglcmérats isotropes affectant la forme des cristaux primitifs (fig. 42, **c**).

Le diagramme Debye Scherrer du produit décarbonaté comporte une simple juxtaposition des raies de la chaux et de la magnésie. L'hypothèse de l'existence d'une phase mixte CaO, MgO est donc infirmée par l'examen radiocristallographique (fig. 43).

Le produit recarbonaté se présente sous forme d'une poudre partiellement anisotrope (fig. 42, **d** et **e**). Son examen par la méthode des poudres y révèle bien la juxtaposition de la magnésie et de la calcite.

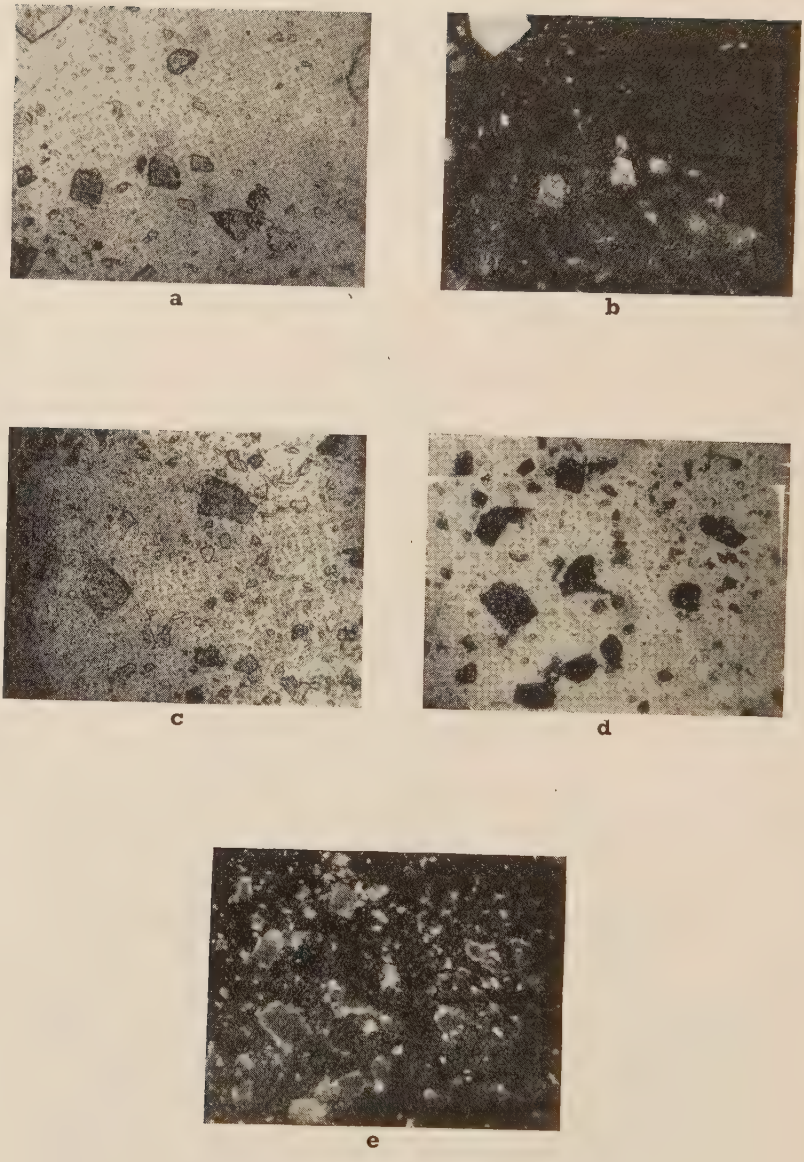


Fig. 42. — Dolomite de Quillan :

Nicols ∥ **(a)** et + **(b)**, produit décarbonaté **(c)**; produit recarbonaté entre nicols ∥ **(d)** et + **(e)**.

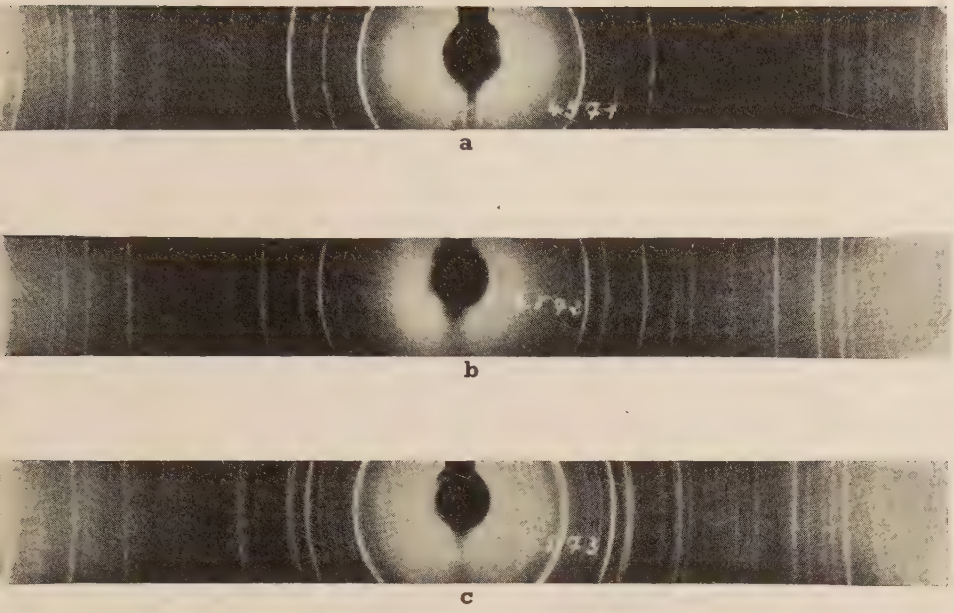


Fig. 43. — Diagrammes Debye Scherrer :
a) dolomite ; **b)** dolomite décarbonatée ; **c)** produit recarbonaté.

La décomposition thermique de la dolomite s'effectue donc suivant l'ensemble des réactions (1) et (2). C'est une opération irréversible dans les conditions de l'expérience, et toutes les mesures de tensions de dissociation sont dénuées de fondement thermodynamique.

2° INFLUENCE DE CERTAINS FONDANTS SUR LA DISSOCIATION DE LA DOLOMITE

La présence de certains fondants provoque des modifications sensibles dans la dissociation de la dolomite, qui permettent de compléter nos connaissances sur son processus exact.

Nous avons vu que la dissociation de la calcite était fortement modifiée par la présence des carbonates de soude ou

de potasse, avec lesquels elle donne, dans certaines proportions, des mélanges fusibles au-dessous de 900°.

Nous pensions tout d'abord que des phénomènes analogues devaient se produire avec la dolomite, tout au moins en ce qui concerne le deuxième stade de sa décomposition, et qu'il serait même possible de stabiliser en quelque sorte la calcite issue du premier échelon de dissociation.

En réalité nous avons noté, dès les premières expériences, que le carbonate alcalin ajouté bouleversait la décomposition de la dolomite d'une manière plus profonde et inattendue, puisque le premier échelon de dissociation lui-même était aussi affecté.

Ces essais ont été conduits à la balance de compensation, en atmosphère de gaz carbonique, et complétés par l'analyse thermique différentielle. C'est le carbonate de soude qui a servi comme fondant dans cette série d'essais.

Dissociation de la dolomite en présence de carbonate de soude.

On a réalisé le mélange suivant :

Dolomite de Quillan.....	0,185
CO^3Na^2	0,106
	0,291

correspondant sensiblement à $\left\{ \begin{matrix} CO^3Ca,\ CO^3Mg \\ CO^3Na^2 \end{matrix} \right.$

soit à un mélange contenant 36,5 % de carbonate de soude.

Les résultats suivants ont été notés, en atmosphère de CO^2 :

T°	Poids (g)
150	0,291
470	0,291
540	0,290
590	0,288
630	0,275
660	0,262
680	0,254
730	0,248
830	0,247
930	0,240
970	0,226
1 000	0,219
1 050	0,213
1 100	0,208

La courbe reproduite sur la figure 44 fait apparaître le seuil de dissociation vers 600°; celle-ci est donc avancée d'une centaine de degrés par rapport à la dissociation de la dolomite pure. Le premier échelon de dissociation intervient approximativement aux mêmes températures que celui de la

giobertite. Le deuxième échelon est considérablement étalé dans le temps, du fait de l'existence de solutions CO^3Na^2-CO^3Ca dissociables dans les conditions que nous avons étudiées plus haut.

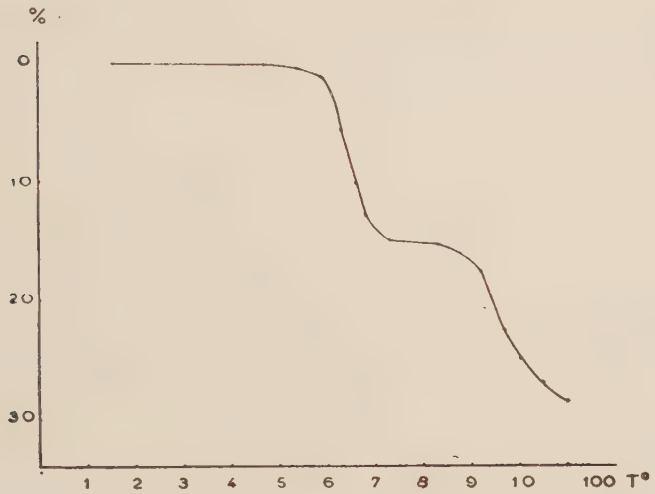


Fig. 44.

Ainsi, le carbonate de soude agit sur la dissociation de la dolomite avant sa fusion, puisque les mélanges CO^3Ca-CO^3Na^2 les plus fusibles fondent à 780°. Tout se passe comme si le carbonate alcalin provoquait, du seul fait de sa présence, une rupture prématurée de l'édifice dolomitique, dont la dissociation intervient alors comme s'il s'agissait d'un mélange physique des deux carbonates.

Cette hypothèse nous amène à faire des essais en réduisant progressivement la proportion de fondant ajouté. Voici les résultats obtenus avec 17 % et 4,11 % de CO^3Na^2 :

DOLOMITE + 17 % CO^3Na^2		**DOLOMITE** + 4,11 % CO^3Na^2	
T°	Poids (g)	T°	Poids (g)
150	0,275	150	0,462
430	0,275	390	0,462
570	0,275	540	0,462
610	0,271	600	0,453
640	0,260	650	0,453
690	0,239	710	0,404
750	0,230	760	0,371
810	0,225	820	0,364
900	0,221	900	0,358
920	0,185	930	0,274
980	0,175	1 000	0,258

La figure 45 représente ces deux courbes. On note l'allure identique de la décarbonatation en ce qui concerne le premier échelon. Le second échelon est modifié du fait du changement de concentration des mélanges CO^3Ca-CO^3Na^2. En particulier, l'essai avec 4,11 % de CO^3Na^2 donne un deuxième échelon très voisin de celui de la calcite pure, étant donné l'éloignement de la saturation.

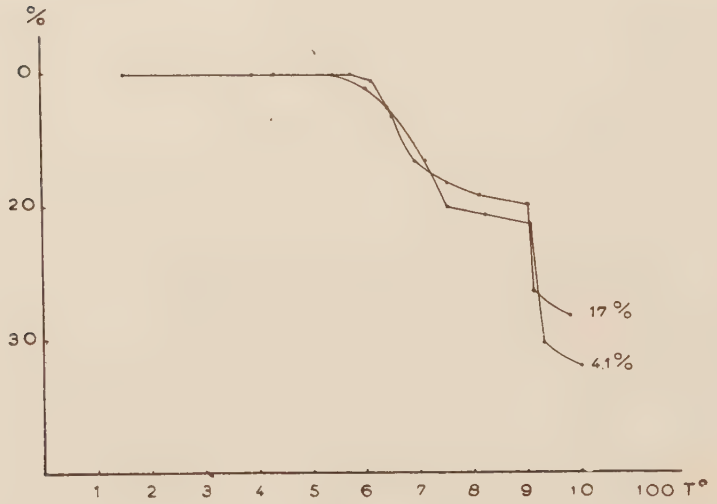


Fig. 45.

Ainsi 4,11 % de CO^3Na^2 suffisent pour provoquer la rupture de l'édifice dolomitique vers 600°. Tout porte à croire que le fondant joue un rôle purement catalytique, en rompant un équilibre métastable : celui de la dolomite avec ses deux constituants :

$$CO^3Ca,\ CO^3Mg \rightleftarrows CO^3Ca + CO^3Mg + q.$$

On voit en effet que cet équilibre ne peut être stable au-dessus de la température de décomposition de l'un des deux composés du membre droit, ce qui a lieu au-dessus de 600°. Si on ajoute à cela le caractère exothermique de la réaction de décomposition, on comprend qu'un corps étranger - CO^3Na^2 - ayant certaines affinités avec un des constituants - CO^3Ca - puisse provoquer la rupture de cet équilibre devenu métastable.

Cette remarque est confirmée par les analyses thermiques différentielles suivantes :

Analyse thermique différentielle de la dolomite en présence de fondants.

Dans le but de connaître la proportion de carbonate de soude effectivement nécessaire pour provoquer une dissociation anormale de la dolomite, nous avons réalisé les diagrammes d'analyse thermique différentielle des mélanges suivants :

a) CO^3Ca, CO^3Mg + 5 % CO^3Na^2 ;
b) CO^3Ca, CO^3Mg + 2 % CO^3Na^2 ;
c) CO^3Ca, CO^3Mg + 1 % CO^3Na^2 ;
d) CO^3Ca, CO^3Mg + 0,1 % CO^3Na^2.

Ces mélanges ont été rendus aussi homogènes que possible, en opérant de la manière suivante : la dolomite est broyée avec la quantité correspondante de carbonate alcalin, on humecte et malaxe le mélange, puis on le sèche à l'étuve à 110°.

La figure 46 reproduit les diagrammes obtenus. Les premiers font apparaître deux crochets principaux, correspondant aux dissociations respectives du CO^3Mg et du CO^3Ca. Le petit crochet intermédiaire est dû à la fusion endothermique du carbonate de soude ajouté. On voit d'ailleurs qu'il s'amenuise au fur et à mesure que diminue la proportion de fondant.

Le diagramme obtenu avec 0,1 % de fondant est sensiblement analogue à celui de la dolomite pure, quoique la première dissociation semble être légèrement moins brutale.

On note qu'il faut 1 % de CO^3Na^2 pour observer une influence sur la décomposition, mais que cette proportion de fondant suffit en fait pour rompre complètement l'équilibre de la dolomite avec ses deux constituants (44).

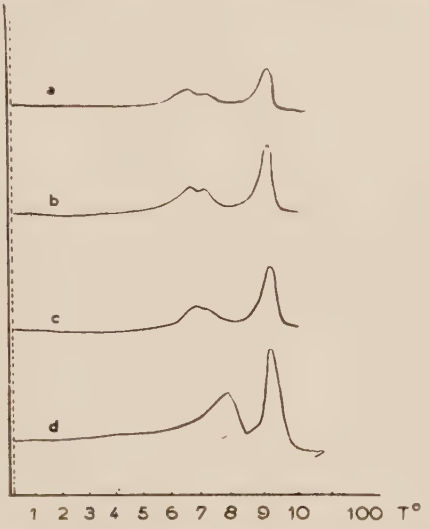


Fig. 46. — Analyse thermique différentielle de la dolomite en présence de carbonate de soude.

. Contrairement à l'opinion émise par Mitchell, la dolomite se dissocie suivant un ensemble de réactions irréversibles.

Les analyses thermiques pondérale et différentielle mettent en évidence une décomposition en deux temps très distincts : le premier correspondant à la formation de calcite et de magnésie, réaction totalement irréversible atteignant son maximum à 800° ; le deuxième correspondant à la dissociation normale de la calcite.

La recarbonatation conduit à un mélange de calcite et de magnésie.

Cet ensemble de résultats a été confirmé par les examens radiographiques aux divers stades de la transformation.

L'addition à la dolomite d'un fondant — le carbonate de soude — provoque un bouleversement total de sa dissociation : celle-ci s'opère alors comme s'il s'agissait d'un simple mélange des deux carbonates.

En fait, l'action du fondant est purement catalytique et n'a pour conséquence que la rupture de l'équilibre de la dolomite avec ses deux constituants, devenu métastable au-dessus de la température de dissociation de la giobertite.

La décomposition de la dolomite doit donc, en réalité, être considérée comme la conséquence d'une première dissociation de l'édifice dolomitique en deux espèces distinctes :

$$CO^3Ca,\ CO^3Mg \longrightarrow CO^3Ca + CO^3Mg + q$$

dont la dissociation intervient alors séparément.

Le fondant, ayant une affinité pour un des constituants, agit par action de surface à une température inférieure à celle de sa fusion.

* * *

II. — DISSOCIATION THERMIQUE DES BREUNÉRITES

GÉNÉRALITÉS

Nous avons vu que la substitution partielle d'atomes de magnésium à des atomes de fer, dans le réseau sidéritique, donnait une série d'espèces minéralogiques connues sous le nom de breunérites.

Nous empruntons à Schoklitch (42) le schéma de la figure 47 représentant l'étendue des domaines respectifs des giobertites, breunérites et sidéroses, du point de vue de la nomenclature.

Fig. 47.

Si les deux termes extrêmes se rencontrent très fréquemment dans la nature, il n'en est pas de même des breunérites véritables et, dans la collection de minéralogie de la Faculté de Toulouse, nous n'avons guère trouvé qu'un seul échantillon répondant à la nomenclature indiquée. Il provient d'Allevard (Isère) et a la composition suivante :

SiO^2.....	0,25 %		CO^3Fe.....	77,32 %
FeO.....	47,99 %	ou encore :	CO^3Mg.....	22,01 %
MgO	10,39 %		SiO^2.....	0,25 %
CaO.....	traces		TOTAL.....	99,58 %

Ceci donne la composition moléculaire :

CO^3Fe	0,66
CO^3Mg.....	0,26

Il s'agit donc d'une breunérite, caractérisée par le rapport moléculaire $\frac{CO^3Mg}{CO^3Fe} = \frac{0,26}{0,66}$, soit 39,3 %.

La dissociation thermique de cet échantillon a été étudiée par les méthodes d'analyses thermiques habituelles.

ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE

L'enregistrement photographique des pertes de poids en atmosphère de gaz carbonique a donné le diagramme de la figure 48 (a).

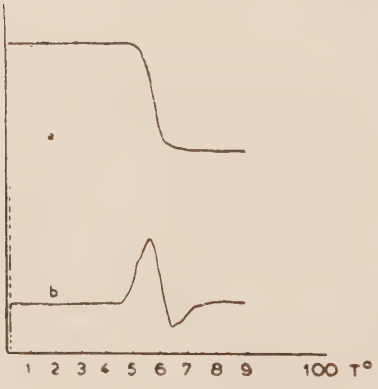


Fig. 48.

On note une seule réaction, s'étalant entre 600° et 700°. La perte de poids globale représente 35,75 % du poids initial.

Or, si on considère les diverses réactions possibles pour la décomposition de cet édifice, on remarque qu'une perte de poids de 35,75 % ne peut être obtenue que si **tout le fer** se retrouve, en fin d'analyse, à l'état de sesquioxyde. D'ailleurs, voici la composition du résidu obtenu :

Fe^2O^3	83,00
MgO	16,18

Ainsi la dissociation s'opère irréversiblement, avec formation de magnésie et de sesquioxyde de fer.

Le résidu se présente sous forme d'une poudre brune, très difficilement attaquable par les acides et peu attirable à l'aimant. Il présente tous les caractères du **ferrite de magnésium** préparé par Chaudron et Forestier (46).

Si nous nous reportons au diagramme des mélanges Fe^2O^3-MgO établi par ces auteurs (47), nous constatons que la proportion Fe^2O^3-MgO obtenue par décomposition de la breunérite d'Allevard correspond au domaine d'existence du ferrite en solution solide, avec un léger excès d'oxyde ferrique. Le schéma de la figure 49 représente les divers domaines d'existence de ce composé : de 0 à 50 % Fe^2O^3, on a la magnésie libre à côté du ferrite de magnésie ; de 50 à 56 % Fe^2O^3, la solution solide, Fe^2O^3, MgO ; puis, de 56 à 100 % Fe^2O^3, on trouve la solution limite à côté de l'oxyde ferrique.

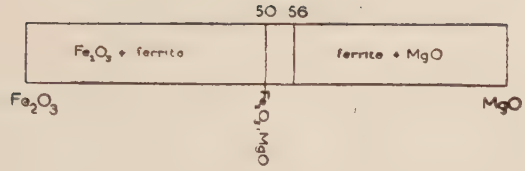


Fig. 49.

Or, la breunérite d'Allevard donne, par décomposition, la proportion moléculaire de 55,8 % Fe^2O^3 dans le mélange Fe^2O^3-MgO. Elle correspond presque à la solution solide limite du ferrite de magnésium.

Le diagramme de rayons X de cette poudre correspond au ferrite de magnésium, qui appartient au groupe cristallographique des spinelles (fig. 50).

Comme il est à prévoir qu'une breunérite plus riche en fer donne lieu à la formation de la solution solide Fe^2O^3, MgO à côté d'un excès de magnétite, nous avons fait une analyse chimique complète du résidu de décomposition de la sidérose magnésifère de Baïgorry. Voici les résultats obtenus :

Fe^2O^3	49,8
MgO	9,8
Fe^3O^4	38,4

Ceci correspond sensiblement à la composition :

Sol. lim. Fe^2O^3, MgO + Fe^3O^4.

On peut donc énoncer, d'une manière plus générale, que les breunérites se décomposent avec formation d'un ferrite de formule globale :

Fe^2O^3, (Fe, Mg)O

La sidérose en constituerait le cas limite, correspondant à la formation de **magnétite,** qui n'est autre que le ferrite de fer.

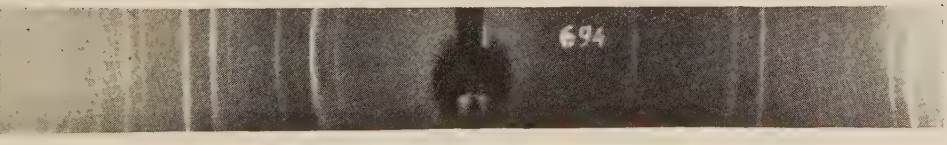


Fig. 50.

Le diagramme d'analyse thermique de la breunérite d'Allevard (fig. 48, **b**) est tout à fait comparable aux diagrammes donnés par les sidéroses : un important crochet endothermique vers 600°, suivi immédiatement d'une réaction plus faiblement exothermique.

La première réaction peut correspondre, comme pour la sidérose, à une simple démolition de l'édifice cristallin rhomboédrique :

(1) $CO^3\ (Mg, Fe) \longrightarrow (Fe, Mg)O + CO^2$.

Le deuxième crochet correspond à l'oxydation partielle de l'oxyde ferreux aux dépens du CO^2, suivi de la formation du ferrite de magnésie :

(2) $(Fe, Mg)O + CO^2 \longrightarrow Fe^2O^3, MgO + CO$.

Il y a similitude avec les réactions de la sidérose.

CONCLUSIONS

Les **breunérites,** cristaux mixtes entre les carbonates de fer et de magnésium, se dissocient sous l'action de la chaleur avec formation de **ferrite de magnésium** mélangé de magnétite ou d'oxyde de magnésium, suivant le titre en fer de l'échantillon initial.

La décomposition s'amorce à 600° et s'opère en deux temps distincts, comme pour la sidérose :

1° Dissociation proprement dite de l'édifice primitif ;

2° Recristallisation des produits de décomposition, après oxydation partielle de l'oxyde ferreux aux dépens du gaz carbonique dégagé.

Le produit final répond à la formule globale :

$$Fe^2O^3, (Fe, Mg)O$$

dont la magnétite Fe^2O^3, FeO ne constitue qu'un cas limite.

III. — DISSOCIATION THERMIQUE DES ANKÉRITES

GÉNÉRALITÉS. — NOMENCLATURE

La combinaison entre eux des trois carbonates de calcium, de magnésium et de fer, se rencontre dans la nature sous la forme des **ankérites,** de formule générale :

$$CO^3Ca,\ CO^3\ (Mg,\ Fe).$$

Les ankérites apparaissent ainsi comme de la dolomite dans laquelle des atomes de fer se substituent partiellement à ceux de magnésium.

Nous avons déjà dit que, pour la commodité de la nomenclature, Schoklitch (42) les considère comme des solutions solides de dolomite CO^3Ca, CO^3Mg et de ferrodolomite hypothétique CO^3Ca, CO^3Fe. Suivant leur richesse en cette dernière, l'échantillon sera classé sous le nom de :

Dolomite : de 0 à 10 % de ferrodolomite ;

Spath brunissant : de 10 à 33 % de ferrodolomite ;

Ankérite proprement dite : de 33 à 66 % de ferrodolomite.

La figure 51 schématise cette nomenclature.

Il faut cependant souligner l'arbitraire de ces délimitations, et il nous semble préférable de ne pas faire de distinction entre des espèces constituées de cristaux mixtes à proportions essentiellement variables.

Nous retiendrons que la famille des ankérites appartient, dans le système rhomboédrique, au même sous-groupe que la dolomite. Son motif cristallin est identique, les atomes de fer ne faisant que partiellement remplacer ceux de magnésium.

Fig. 51.

La limite de miscibilité observée dans les échantillons naturels se place vers 66 % de ferrodolomite.

Les espèces de la famille des ankérites se rencontrent principalement dans les massifs dolomitiques au contact des gîtes ferrugineux. Lorsqu'elles sont bien cristallisées, les ankérites se présentent en cristaux rhomboédriques brunâtres rappelant la sidérose, avec laquelle on les confond quelquefois. Souvent elle forme des amas granuleux plus ou moins colorés suivant leur richesse en fer. Au voisinage immédiat des gîtes métallifères, elles sont quelquefois mêlées de limonite et d'oligiste.

Leur richesse en fer est essentiellement variable, même pour une provenance identique, ce qui est caractéristique d'un élément de transition.

L'importance pratique de ces espèces étant assez réduite, leur dissociation thermique n'a fait l'objet d'aucune étude particulière.

ÉCHANTILLONS. — ANALYSE CHIMIQUE

Les ankérites que nous avons pu nous procurer sont de provenances très diverses. Leur analyse chimique ne présente aucune difficulté particulière, sauf dans le cas où l'échantillon est souillé d'oxyde de fer. Il est alors prudent de faire un dosage séparé du fer à l'état ferreux, de manière à distinguer la part qui est liée au réseau rhomboédrique.

Ankérite de la vallée de Doron.

C'est un échantillon très bien cristallisé rappelant tout à fait la sidérose. En voici l'analyse chimique :

SiO^2	0,2 %
FeO	11,8 %
CaO	29,3 %
MgO	14,3 %

Exprimons ces résultats en CO^3Ca, CO^3Mg et CO^3Fe :

CO^3Ca	52,3 %
CO^3Mg	29,9 %
CO^3Fe	19,0 %
	101,2 %

Ceci correspond aux compositions moléculaires suivantes :

$$\frac{CO^3Ca\ \%}{CO^3Ca} = 0{,}523$$

$$\frac{CO^3Mg\ \%}{CO^3Mg} = 0{,}354$$

$$\frac{CO^3Fe\ \%}{CO^3Fe} = 0{,}164$$

On voit que :

$$\frac{CO^3Ca\ \%}{CO^3Ca} = \frac{CO^3Mg\ \%}{CO^3Mg} + \frac{CO^3Fe\ \%}{CO^3Fe}.$$

L'échantillon correspond assez exactement à la formule générale :

$$CO^3Ca,\ CO^3\ (Mg,\ Fe).$$

En adoptant la nomenclature de Schoklitch nous trouvons une proportion de ferrodolomite de l'ordre de 31 %. Il s'agirait donc d'un échantillon à la limite des spaths brunissants et des ankérites proprement dites.

Ankérite de Lisso.

Cet échantillon provenant de la collection du Muséum d'Histoire Naturelle nous a été aimablement confié par M. Orcel.

Il présente la composition suivante :

SiO^2	1,4 %		CO^3Ca	53,0 %
FeO	4,85 %	ou encore :	CO^3Mg	38,5 %
CaO	29,7 %		CO^3Fe	7,8 %
MgO	18,4 %			

Soit, comme composition moléculaire :

$$\frac{CO^3Ca\ \%}{CO^3Ca} = 0{,}530$$

$$\frac{CO^3Mg\ \%}{CO^3Mg} = 0{,}456$$

$$\frac{CO^3Fe\ \%}{CO^3Fe} = 0{,}067$$

Comme précédemment, nous avons :

$$\frac{CO^3Ca\ \%}{CO^3Ca} = \frac{CO^3Mg\ \%}{CO^3Mg} + \frac{CO^3Fe\ \%}{CO^3Fe}.$$

Ce qui correspond à $CO^3Ca,\ CO^3$ (Mg, Fe).

La proportion de ferrodolomite n'est ici que de 12,8 %, ce qui devrait faire classer l'échantillon dans les **spaths brunissants.**

Divers échantillons, généralement moins bien cristallisés (ankérite des Vosges, ankérite de Decazeville, ankérite et dolomite d'Ezberg) ont été soumis à l'analyse thermique différentielle.

L'échantillon de la Vallée de Doron a été retenu comme échantillon type.

ANALYSE THERMIQUE PONDÉRALE

La dissociation de l'ankérite de Doron dans une atmosphère à 100 % de CO^2 a donné les résultats suivants :

DÉCARBONATATION		RECARBONATATION	
T°	Poids (g)	T°	Poids (g)
150	0,486		
280	0,484	1 000	0,269
360	0,4835	910	0,269
400	0,4835	890	0,2695
450	0,483	870	0,271
500	0,482	850	0,286
540	0,481	830	0,330
580	0,4795	800	0,3405
620	0,4785	750	0,345
660	0,4775	680	0,3465
700	0,474	500	0,347
730	0,464		
750	0,4485		
780	0,420		
800	0,391		
830	0,366		
860	0,361		
895	0,301		
920	0,273		
940	0,269		
1 000	0,269		

La courbe de **décarbonatation,** représentée sur la figure 52, montre que le seuil de dissociation se place vers 700°. La décomposition s'opère en deux réactions distinctes, l'une à caractère irréversible, la deuxième correspondant avec la dissociation réversible de la calcite (900°). La perte de poids totale vaut 44 % du poids initial, ce qui ne peut s'expliquer qu'en admettant que **tout le fer** soit à l'état d'oxyde ferrique.

L'analyse chimique du résidu cuit donne :

CaO	52,2 %
MgO	25,5 %
Fe^2O^3	23,4 %

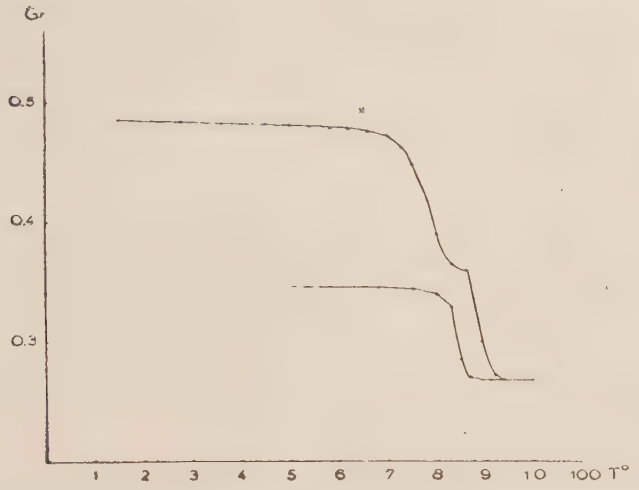


Fig. 52.

Ces éléments sont donc présents dans le résidu sous forme de :

Chaux	CaO
Ferrite de magnésie.....	Fe^2O^3, MgO
Magnésie en excès.....	MgO

tous trois cubiques.

On notera que l'on obtiendrait le même résultat avec un mélange de calcite et de breunérite.

La **recarbonatation** conduit à la calcite, sans modification du ferrite et de la magnésie formés.

ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

La figure 53 (**a**) reproduit le diagramme d'analyse thermique différentielle de l'ankérite de Doron.

On notera que le diagramme présente assez bien dans sa première partie, c'est-à-dire entre 0 et 800°, l'allure générale de celui de la breunérite : violente réaction endothermique, partiellement superposée à une réaction exothermique moins vive.

La deuxième partie du diagramme (entre 800° et 1 000°) correspond exactement à celui de la calcite.

La décomposition de l'ankérite peut donc être expliquée par le processus suivant :

1° Rupture de l'édifice rhomboédrique primitif, avec formation de calcite et de breunérite, comme dans le cas de la dolomite :

$$CO^3Ca,\ CO^3\ (Mg,\ Fe) \longrightarrow CO^3Ca + CO^3\ (Mg,\ Fe).$$

2° Dissociation simultanée de la breunérite formée, suivant :

$$CO^3\ (Mg,\ Fe) \longrightarrow (Mg,\ Fe)O + CO^2$$
$$2\ (Mg,\ Fe)O + CO^2 \longrightarrow Fe^2O^3,\ MgO + CO + x\ MgO$$

avec formation de ferrite de magnésie, à côté de magnésie, en quantité variable suivant la richesse primitive en fer de l'échantillon ;

3° Dissociation réversible de la calcite :

$$CO^3Ca \rightleftarrows CaO + CO^2.$$

Le résidu final est essentiellement constitué de chaux, de ferrite de magnésium et de magnésie en excès, suivant la nature de l'échantillon.

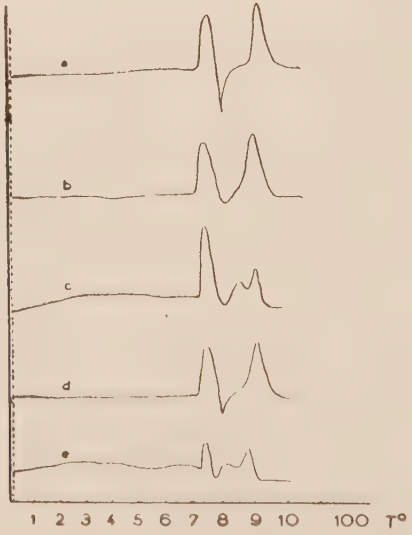


Fig. 53. — Analyse thermique différentielle des ankérites : de Doron **(a)**, de Lisso **(b)**, d'Ezberg **(c)**, des Vosges **(d)** et de Decazeville **(e)**.

La figure 53 reproduit les diagrammes d'analyse thermique différentielle d'une série d'échantillons :

L'ankérite de Lisso (**b**), pauvre en fer, donne un crochet exothermique très faible ; les deux autres déviations ne sont pas modifiées.

L'ankérite d'Ezberg (**c**), contenant de la dolomite libre, présente un crochet endothermique supplémentaire à 800°, caractéristique de la dolomite.

L'ankérite des Vosges (**d**) donne un diagramme semblable à celui de l'échantillon de Doron.

L'ankérite de Decazeville (**e**), pauvre en fer, présente un crochet exothermique à peine accusé.

CONCLUSIONS

La dissociation thermique des ankérites donne lieu à un ensemble de réactions assez comparables à celles observées pour la dolomite et les breunérites.

La **décarbonatation** s'opère en deux échelons importants :

1° Décomposition de l'édifice rhomboédrique primaire, avec formation de calcite et de ferrite de magnésium, entre 700° et 800° ; tout se passe comme s'il y avait d'abord rupture des deux combinaisons principales de l'ankérite : CO^3Ca et CO^3 (Fe, Mg), puis dissociation séparée des combinaisons résiduelles.

2° Dissociation réversible de la calcite formée (à 900°).

La recarbonatation conduit à un mélange de calcite, de ferrite de magnésie et de magnésie en excès, suivant la composition de l'échantillon.

* * *

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les carbonates rhomboédriques de calcium, de magnésium et de fer forment deux séries d'espèces naturelles : les carbonates à réseau simple du type **calcite** (CO^3Ca), auxquels se rattachent la **giobertite** (CO^3Mg), la **sidérose** (CO^3Fe) et les **breunérites** [CO^3 (Fe, Mg)], et les carbonates complexes du type **dolomite** (CO^3Ca, CO^3Mg), auxquels se rattachent les **ankérites** [CO^3Ca, CO^3 (Mg, Fe)].

La dissociation thermique de ces espèces a été étudiée par les méthodes d'analyses thermiques pondérale et différentielle, complétées par des examens au microscope polarisant et aux rayons X.

On sait que la **calcite** donne lieu, en atmosphère carbonique, à un **équilibre monovariant** dont la température d'inversion se place vers 900°. La recarbonatation, au-dessous de cette température, de la chaux formée, n'est pas totale et conduit finalement à un mélange physique de cristaux de calcite et de chaux, dont la proportion dépend des conditions de la carbonatation — présence de trace de vapeur d'eau dans le CO^2, légère surpression de gaz — ainsi que de la nature de l'échantillon initial. Les cristallites de chaux et de calcite formées ont une dimension moyenne de l'ordre de quelques dixièmes de microns.

La décomposition du carbonate de chaux est accélérée par la vapeur d'eau qui, toutes choses égales d'ailleurs, avance son seuil de près de 100°.

En **solution** dans un carbonate alcalin fondu, le carbonate de calcium conduit, en phase carbonique, à un **équilibre bivariant** dont l'équation caractéristique peut se mettre sous la forme approchée :

$$\log \frac{C}{p} = k \frac{Q_0}{T} + k'.$$

Les isothermes des mélanges $CO^3Ca - CO^3Na^2$ et $CO^3Ca - CO^3K^2$, déterminées par la méthode d'analyse thermique pondérale, montrent que la saturation est obtenue pour une proportion équimoléculaire de calcite et de fondant. Les mélanges $CO^3Ca - CO^3Na^2$ se comportent pratiquement comme une solution idéale du sel double CO^3Ca, CO^3Na^2 dans le carbonate de soude, tandis que dans le cas du carbonate de potasse il n'y a pas de relation simple.

La **giobertite** subit sous l'action de la chaleur une dissociation irréversible, qui prend vive allure vers 650°. La

magnésie formée est très ténue (dimension moyenne des cristaux : 0,01 μ). Pour tous les échantillons étudiés, la recarbonatation n'a pu être observée aux températures élevées. Toutes choses égales, les giobertites spathiques présentent plus de stabilité que les giobertites grenues.

Le **carbonate de magnésium** obtenu par voie aqueuse présente moins de stabilité vis-à-vis de la chaleur que les giobertites naturelles. Partiellement hydraté, il subit une dissociation en trois échelons distincts (250-300°, 450°, 500-550°), dont le dernier seul correspond à la décarbonatation d'un composé anhydre. Comme pour les giobertites, la recarbonatation de la magnésie formée n'a jamais été observée.

La vapeur d'eau favorise la décomposition de la giobertite et bouleverse celle du carbonate artificiel, qui s'effectue alors en deux stades distincts : formation de brucite stable jusqu'à 390°, puis dissociation de la brucite avec formation de magnésie. La formation intermédiaire de la brucite justifie notre hypothèse, suivant laquelle l'action hydrolysante de l'eau sur les carbonates naturels de calcium et de magnésium s'exerce avec formation intermédiaire de l'hydrate correspondant, instable dans les conditions de température et de pression de l'analyse.

La **sidérose** donne lieu, entre 500° et 600°, à une décomposition **irréversible** avec formation de **magnétite.** La dissociation s'opère en deux phases distinctes, quoique partiellement superposées : décomposition de l'édifice sidéritique en oxyde ferreux et anhydride carbonique, puis transformation de l'oxyde ferreux en oxyde magnétique aux dépens du CO^2 formé.

La vapeur d'eau accélère cette décomposition sans en modifier le résultat.

Les **breunérites** se dissocient suivant un schéma semblable à celui de la sidérose, avec formation de **ferrite de magnésium,** plus ou moins mélangé de magnétite ou de magnésie, suivant la composition chimique de l'échantillon initial. Là aussi, nous assistons à une décomposition irréversible en phase carbonique.

La **dolomite** conduit, en phase carbonique, à une décomposition en deux échelons : vers 780° l'édifice dolomitique se dissocie irréversiblement, avec formation de magnésie et de calcite, puis à 900° on assiste à la dissociation réversible de la calcite formée.

La recarbonatation conduit à un mélange physique de cristaux de calcite et de magnésie, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques dixièmes de microns.

En présence de carbonate de soude, la dissociation de la dolomite est complètement bouleversée et s'effectue, pratiquement, comme s'il s'agissait d'un mélange physique des deux carbonates. L'influence du fondant est sensible jusqu'à une proportion de l'ordre de 1 %, pour laquelle la décomposition est encore totalement modifiée. Tout se passe comme si l'édifice dolomitique ne se maintenait au-dessus du seuil de dissociation de la giobertite qu'à l'état métastable. Ceci nous conduit à considérer la décomposition de la dolomite comme le résultat de trois réactions successives :

1° Scission exothermique du carbonate double en ses deux constituants à 780° ;

2° Dissociation simultanée de la giobertite formée ;

3° Dissociation réversible du carbonate de chaux (900°).

La première réaction peut être provoquée, dès la température de dissociation de la giobertite pure, par addition d'une faible quantité d'un fondant.

Les **ankérites** donnent lieu à une décomposition thermique rappelant à la fois celle des breunérites et celle de la dolomite : rupture de l'édifice rhomboédrique vers 750° avec formation de **ferrite de magnésium** et calcite puis, vers 900°, dissociation réversible de la calcite.

La recarbonatation conduit à un mélange physique de calcite et de ferrite de magnésium plus ou moins souillé de magnésie, suivant la richesse initiale en fer de l'échantillon.

* * *

BIBLIOGRAPHIE

(1) RETGERS (A.), **Zeit. Phys. Chem.,** 6 (1890), 227.
(2) GRÜNBERG (K.), **Zeit. An. Chem.,** 80 (1913), 337.
(3) SPANGENBERG (K.), **Zeit. Krist. Min.,** 52 (1913), 529.
(4) MITCHELL (A. F.), **Journ. Chem. Soc.,** 123 (1923), 1055.
(5) MIGEON (G.), **Bull. Soc. franç. Min.,** 59 (1936), 52.
(6) GUICHARD (M.), **Bull. Soc. Chim.,** 37 (1925), 62.
(7) BRILL (O.), **Zeit. An. Chem.,** 45 (1905), 275.
(8) HEDVALL (J. A.). **Zeit. An. Chem.,** 98 (1916). 47.
(9) GUICHARD (M.), **Bull. Soc. Chim.,** 37 (1925), 251.
(10) LONGCHAMBON (H.), **Bull. Soc. Franç. Min.,** 59 (1936), 145.
(11) RIBEAU (G.), **Mesure des Températures.** A. Colin (1941), 219.
(12) ORCEL (J.), **Bull. Soc. Franç. Min.,** 50 (1927), 74.
(13) SALADIN et LE CHATELIER, **Rev. Métall.,** 1 (1901), 134 et 9 (1912), 135.
(14) JOLIBOIS (P.) et BOUVIER (R.), **C. R.,** 172 (1921), 809.
(15) LE CHATELIER (H.), **C. R.,** 102 (1886), 1243.
(16) DEBRAY (G.), **C. R.,** 64 (1867), 603 et 66 (1868), 194.
(17) SMITH et ADAMS, **Journ. Am. Chem. Soc.,** 45 (1923), 1167.
(18) JOHNSTON, **Journ. Am. Chem. Soc.,** 32 (1910), 938.
(19) JOLIBOIS (P.) et BOUVIER (R.), **C. R.,** 172 (1921), 1182.
(20) RAOULT (F. M.), **Scientia,** n° 13 (oct. 1901), p. XIII.
(21) KOLB (J.), **C. R.,** 64 (1867), 861.
(22) ANDRESSOW, **Zeit. Phys. Chem.,** 116 (1925), 81.
(23) ROBINSON (P. L.), SMITH (H. C.) et BRISCOE (H. V. A.), **Journ. Chem. Soc.,** 129 (1926), 836.
(24) PELOUZE (J.), **C. R.,** 52 (1861), 1267.
(25) GORGEU (A.), **C. R.,** 99 (1884), 257.
(26) WURTZ (A.), **Dictionnaire de chimie pure et appliquée,** t. I, 2e partie, p. 849.
(27) KRUPKOWSKI (A.) et TAKLINSKI (G.), **An. Ac. Sc. techn.,** Varsovie, II (1935), 237.
(28) NIGGLI (P.), **Zeit. An. Chem.,** 98 (1916), 281.
(29) SACKUR (O.), **Zeit. Phys. Chem.,** 78 (1912), 550.
(30) ZAVRIEFF (P.), **C. R.,** 145 (1907), 428.
(31) REY (M.), **Équilibre chimique et Métallurgie.** Bibl. Sc. Belg., Dunod (1939). Paris.
(32) FOUQUET (R.), Thèse Université Toulouse. **Fac. Sciences,** n° 63 (1940).
(33) MARK (R.) et SIMCK (A.), **Zeit. An. Chem.,** 82 (1913), 17.
(34) MITCHELL (A. E.), **Journ. Chem. Soc.,** 123 (1923), 1887.
(35) MANCHOT (W.) et LORENZ (L.), **Zeit. An. Chem.,** 134 (1924), 197.
(36) CENTNERSZWER (M.) et BRUZS (B.), **Act. Univ. Latviensis,** 10 (1924), 524
(37) CENTNERSZWER (M.), BRUZS (B.), **Zeit. Phys. Chem.,** 114 (1924), 237.
(38) BÄCKSTRÖM (H. L. J.), **Zeit. Phys. Chem.,** 121 (1926), 289.
(39) HÜTTIG (G.) et FRANKENSTEIN (W.), **Zeit. An. Chem.,** 185 (1930), 413.
(40) MENTZEL (H.) et BRÜCKNER (A.), **Zeit. Elecktroch.,** 36 (1930), 63.
(41) MENTZEL (H.) et BRUCKNER (A.), **Zeit. Elecktroch.,** 36 (1930), 188.
(42) SCKOKLITCH (K.), **Zeit. Krist. Min.,** 90 (1935), 433.
(43) Mlle FAGUERET, **Bull. Soc. Franç. Min.,** 63 (1940), 88.
(44) SCHWOB (Y.), **C. R.,** 224 (1947), 47.
(45) MOISSAN, **Ann. Chem. Phys.,** 21 (1880), 199.
(46) FORESTIER (H.) et CHAUDRON (G.), **C. R.,** 181 (1925), 509.
(47) FORESTIER (H.), **C. R.,** 192 (1931), 842.
(48) HENDRICKS (S. B.), GOLDICH (S. S.) et NELSON (R. A.), **Econ. Geology.,** 41 (1946), 64.

DEUXIÈME THÈSE

SUR L'HÉMIPERMÉABILITÉ A L'EAU DES MEMBRANES DE CELLULOSE RÉGÉNÉRÉE

Vu et approuvé :
Toulouse, le 30 Avril 1949.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. DUPOUY.

Vu et permis d'imprimer :
Toulouse, le 2 Mai 1949.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
P. DOTTIN.

12.434

ARRAULT et Cie, Maîtres Imprimeurs,
Tours (France).

Dépôt légal : 2e trimestre 1950.